

**Reaktionstechnische Aspekte der wässrigen Mehrphasenkatalyse:
Von Grundlagen-Untersuchungen über innovatives Reaktordesign
bis zur kinetischen Modellierung**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Yücel Önal
aus Erlenbach a. Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. Peter Claus
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Herbert Vogel
Externer Gutachter:	Prof. Dr. Arno Behr
Tag der Einreichung:	18.10.2005
Tag der mündlichen Prüfung:	12.12.2005

Darmstadt 2005

Veröffentlichungen:

• Teilergebnisse aus der Dissertation

1. Y. ÖNAL, P. CLAUS:
Engineering Aspects of Aqueous Biphasic Catalysis; *Topics in Organometallic Chemistry* (2005), accepted.
2. Y. ÖNAL, M. LUCAS, P. CLAUS:
Application of a Capillary-Microreactor for the Selective Hydrogenation of α,β -unsaturated Aldehydes in Aqueous Multiphase Catalysis; *Chemical Engineering & Technology* 28(9) (2005) 972.
3. Y. ÖNAL, M. LUCAS, P. CLAUS;
Einsatz eines Kapillar-Mikroreaktors für die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden in der wässrigen Mehrphasenkatalyse; *Chemie-Ingenieur-Technik* 77(1-2) (2005) 101.
4. P. CLAUS, Y. ÖNAL, M. LUCAS:
Reaction Engineering Aspects of Aqueous Multiphase Catalysis in Continuous Loop Reactors; *Chemie-Ingenieur-Technik* 76(9) (2004) 1261.
5. Y. ÖNAL, M. BAERNS, P. CLAUS:
Fundamentals of Biphasic Reactions in Water; in: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*; Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann; Wiley-VCH, 2004, 201.

• Weitere Veröffentlichungen:

6. Y. ÖNAL, P. CLAUS:
Regioselective Hydrogenations in Heterogeneous Catalysis; in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, 2005, submitted.
7. Y. ÖNAL, P. CLAUS:
Heat Transfer in Catalysis, Prater Number, Weisz Modulus, Biot Number, Arrhenius Number, Reynolds Number, Nusselt Number, Prandtl Number; in: *Catalysis from A to Z*; Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, Wiley-VCH, 2005, accepted.
8. Y. ÖNAL, S. SCHIMPF, P. CLAUS:
Structure Sensitivity and Kinetics of D-Glucose Oxidation to D-Gluconic acid over Carbon-Supported Gold Catalysts; *Journal of Catalysis* 223 (2004) 122.

Patent

- Y. ÖNAL, M. LUCAS, P. CLAUS:
Mikrokapillarreaktor und Verfahren zum kontrollierten Vermengen von nicht homogen mischbaren Fluiden unter Verwendung dieses Mikrokapillarreaktors; Deutsche Patentanmeldung 2004, PCT-Anmeldung 2005.

Vorträge und Poster:

1. Y. ÖNAL, M. LUCAS, P. CLAUS:
Hydrogenation of α,β -unsaturated Aldehydes by Aqueous Multiphase Catalysis in a Loop Reactor; 13th International Congress on Catalysis vom 11.-16. Juli 2004 in Paris/Frankreich.
2. Y. ÖNAL, M. LUCAS, P. CLAUS:
Reaktionstechnische Aspekte der wässrigen Mehrphasenkatalyse im kontinuierlich betriebenen Kreislaufreaktor; DECHEMA / GVC-Jahrestagung vom 12.-14. Oktober 2004 in Karlsruhe.
3. Y. ÖNAL, M. LUCAS, R. ERNST, P. CLAUS:
Reaktionstechnische Aspekte der wässrigen Mehrphasenkatalyse; XXXVI. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker vom 19.-21. März 2003 in Weimar.
4. Y. ÖNAL, M. LUCAS, R. ERNST, P. CLAUS:
Reaction Engineering Aspects of Aqueous Multiphase Catalysis; EuropaCat-VI vom 31. August - 04. September 2003 in Innsbruck, Österreich.
5. Y. ÖNAL, M. LUCAS, R. ERNST, P. CLAUS:
Wässrige Mehrphasenkatalyse der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden im Kreislaufreaktor; XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker vom 17.-19. März 2004 in Weimar.
6. Y. ÖNAL, M. LUCAS, P. CLAUS:
Reaction Engineering Aspects of Aqueous Multiphase Catalysis in a Continuous Working Loop Reactor; French-German Summer School of Research vom 28. Sept.-1. Okt. 2004 in Saarbrücken.
7. Y. ÖNAL, M. LUCAS, P. CLAUS:
Besseres Verständnis reaktionstechnischer Aspekte in der wässrigen Mehrphasenkatalyse durch innovatives Reaktordesign; XXXVIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker vom 16.-18. März 2005 in Weimar.
8. Y. ÖNAL, S. SCHIMPF, N. SARGSYAN, P. CLAUS:
Oxidation von Glucose an Gold/Träger-Katalysatoren; XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker vom 20.-22. März 2002 in Weimar.
9. Y. ÖNAL, S. SCHIMPF, N. SARGSYAN, P. CLAUS:
Glucose Oxidation over Supported Gold Catalysts; 2nd EFCATS School on Catalysis vom 25.-29. September 2002 in Tihany, Ungarn.
10. P. CLAUS, S. SCHIMPF, Y. ÖNAL:
Glucose Oxidation over Supported Gold Catalysts; 18th North American Catalysis Society Meeting vom 1.-6. Juni 2003 in Cancun, Mexico.
11. S. SCHIMPF, B. KUSSEROW, Y. ÖNAL, P. CLAUS:
Glucose as Renewable Feedstock: Catalytic Conversion of Glucose by Hydrogenation and Oxidation; 13th International Congress on Catalysis vom 11.-16. Juli 2004 in Paris, Frankreich.

12. Y. ÖNAL, S. SCHIMPF, P. CLAUS:

Glucose Oxidation over Carbon Supported Au Catalysts; French-German Summer School of Research vom 28. Sept.-1. Okt. 2004 in Saarbrücken.

13. S. DEMIREL-GÜLEN, Y. ÖNAL, M. LUCAS, S. SCHIMPF, P. CLAUS:

Use of Renewables for the Production of Chemicals: Gold Catalysed Glycerol and Glucose Oxidation; DECHEMA Workshop Katalytische Verfahren zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe am 25. Januar 2005 in Frankfurt a.M.

14. B. SCHICHEL, M. KREICH, F. KLASOVSKY, S. DEMIREL-GÜLEN, Y. ÖNAL, P. CLAUS:

Katalytische Nanomaterialien für selektive Hydrierung, Isomerisierung und Oxidation; DECHEMA Workshop Nanomaterialien und Katalyse am 28. April 2005 in Frankfurt a.M.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juli 2002 bis September 2005 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch Rat oder Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Claus für die Anregung zu dieser Arbeit und die stete Motivation und Förderung während unserer Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Herbert Vogel und Prof. Dr. Arno Behr danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Dass ich jederzeit gerne an die Promotionszeit zurückdenken werde, ist maßgeblich auf das hervorragende Arbeitsklima innerhalb der Arbeitsgruppe von Prof. Claus zurückzuführen. Neben Herrn Prof. Claus, der durch seinen Führungsstil dies ermöglicht hat, danke ich dafür an dieser Stelle allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe. Mein Dank gilt vor allem Martin Lucas, Séval Demirel-Gülen und Gisela Schaffert.

Für die Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlagen und die stete Diskussionsbereitschaft danke ich besonders Martin Lucas.

Den Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die immer prompte und kompetente Erledigung aller Arbeiten zum Aufbau der Versuchsanlagen.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben auch eine Reihe von Studenten in Form von Vertiefungsarbeiten beigetragen, denen ich danken möchte. In zeitlicher Reihenfolge waren dies Christina Mennemann, Paul Kern und Jürgen Arras.

Mein ganz persönlicher Dank richtet sich an meine Eltern für ihre fortwährende Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotionszeit.

Inhaltsverzeichnis:

1.	EINLEITUNG	9
1.1.	EINFÜHRUNG IN DIE ZWEIFHASENKATALYSE.....	9
1.2.	HYDRIERUNG IN DER WÄSSRIGEN MEHRPHASENKATALYSE.....	14
1.3.	INDUSTRIELLE ANWENDUNGEN	24
1.4.	STAND DER FORSCHUNG	31
1.4.1.	Supported Aqueous Phase - (SAP) Katalyse.....	32
1.4.2.	Fluorierte Phasen.....	35
1.4.3.	Ionische Flüssigkeiten (IL).....	36
1.4.4.	Katalyse im überkritischen CO ₂ (scCO ₂)	38
1.4.5.	Thermoregulierte Phasentransfer - Katalyse	42
2.	AUFGABENSTELLUNG.....	44
2.1.	DAS MODELL-REAKTIONSSYSTEM	44
2.2.	REAKTIONSFÜHRUNG	45
2.3.	REAKTIONSTECHNISCHES VERSTÄNDNIS UND KINETISCHE MODELLIERUNG	49
3.	REAKTIONSTECHNIK IN DER MEHRPHASENKATALYSE	52
3.1.	STOFFTRANSPORT UND REAKTION IN HOMOGEN KATALYSIERTEN G/L-REAKTIONEN	52
3.1.1.	Zweifilmmodell nach Nernst.....	52
3.1.2.	Penetrationsmodell nach Higbie.....	58
3.1.3.	Bestimmung von k _{La} -Werten	59
3.2.	REAKTIONSTECHNISCHE MODELLIERUNG IN DER G/L/L-MEHRPHASENKATALYSE	62
3.2.1.	(Semi)-empirische Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit.....	62
3.2.2.	Stofftransport und Reaktion in der wässrigen Mehrphasenkatalyse	66

4.	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG DER KINETISCHEN UNTERSUCHUNG VON MEHRPHASENREAKTIONEN	73
4.1.	BATCH-REAKTOR	73
4.1.1.	Reaktoraufbau	73
4.1.2.	Versuchsdurchführung	74
4.1.3.	Auswertung der GC-Chromatogramme	75
4.2.	KONTINUIERLICH BETRIEBENER ROHRREAKTOR MIT EXTERNER RÜCKFÜHRUNG	78
4.2.1.	Reaktor	80
4.2.2.	Phasenseparator	81
4.2.3.	Gasversorgung.....	83
4.2.4.	Online GC-Analytik	84
4.2.5.	Versuchsdurchführung	85
4.2.6.	Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit im Kreislaufreaktor.....	87
4.3.	MIKRO-KAPILLARREAKTOR.....	89
4.3.1.	Aufbau der Anlage	89
4.3.2.	Versuchsdurchführung	90
4.3.3.	Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit im Mikro-Kapillarreaktor	91
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	93
5.1.	OPTIMIERUNG DER REAKTIONSBEDINGUNGEN UND MODELLIERUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT IM BATCH-REAKTOR.....	93
5.1.1.	Optimierung von Reaktionsbedingungen.....	93
5.1.2.	Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden bei optimierten Reaktionsbedingungen	98
5.1.3.	Evaluierung der Stofftransportgeschwindigkeiten	105
5.1.3.1.	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten	105
5.1.3.2.	Experimentelle und theoretische Ermittlung von k_{LAB} bzw. k_{LLaT} -Werten	109
5.1.3.3.	Relative Stofftransportgeschwindigkeiten	112
5.1.4.	Kinetische Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit <i>Presto Kinetics</i>	116
5.2.	REAKTIONSTECHNISCHE ASPEKTE DER WÄSSRIGEN MEHRPHASENKATALYSE IM KONTINUIERLICH GEFÜHRTEN KREISLAUFREAKTOR	127
5.2.1.	Wässrige und nicht wässrige Mehrphasenkatalyse im Kreislaufreaktor.....	127

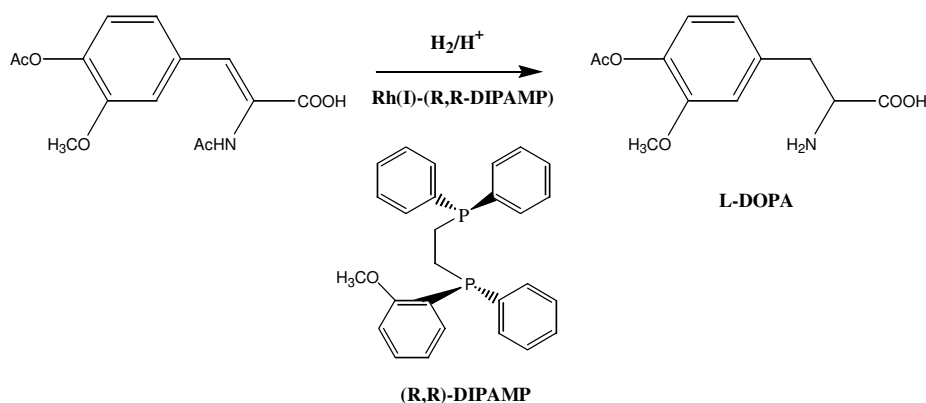
5.2.2.	Einfluss der Mischergeometrie auf die Reaktionsgeschwindigkeit	131
5.2.3.	Untersuchung des Stofftransports an der G/L-Phasengrenzfläche.....	138
5.2.4.	Untersuchung des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche	141
5.2.4.1.	Experimentelle Beobachtungen.....	141
5.2.4.2.	Kinetische Modellierung von k_{LLaT} -Werten mit <i>Presto Kinetics</i>	145
5.2.5.	Kinetische Untersuchungen zur Citral-Hydrierung.....	148
5.3.	MIKRO-KAPILLARREAKTOR ALS NEUES TOOL ZUR UNTERSUCHUNG DES STOFFTRANSPORTS IN MEHRPHASIGEN REAKTIONSSYSTEMEN.....	154
5.3.1.	Generierung und hydrodynamische Aspekte einer regelmäßigen G/L/L-Plug-Flow Strömung	154
5.3.2.	Untersuchungen zu Stofftransport-Einflüssen in Kapillaren	161
6.	ZUSAMMENFASSUNG	164
7.	ANHANG	168
7.1.	SYMBOLVERZEICHNIS.....	168
7.2.	ABBILDUNGS-VERZEICHNIS	172
7.3.	SCHEMA-VERZEICHNIS	177
7.4.	TABELLEN-VERZEICHNIS	179
7.5.	AUFLISTUNG DER GERÄTE UND CHEMIKALIEN.....	180
7.6.	AUSFÜHRLICHE FLIEßBILDER	182
7.6.1.	Batch-Reaktor.....	182
7.6.2.	Kreislaufreaktor	182
7.6.3.	Mikro-Kapillarreaktor	183
7.6.4.	Kalibrierdaten	184
7.7.	TABELLARISCHE AUFLISTUNG DER ERGEBNISSE	185
7.7.1.	Batch-Reaktor.....	185
7.7.2.	Kreislauf-Reaktor	223
7.7.3.	Mikro-Kapillarreaktor	229
7.8.	MODELLIERUNG MIT PRESTO KINETICS	231
7.8.1.	Modellierung im Batch-Reaktor.....	231
7.8.2.	Modellierung im Kreislauf-Reaktor	233
8.	LITERATUR	234

1. Einleitung

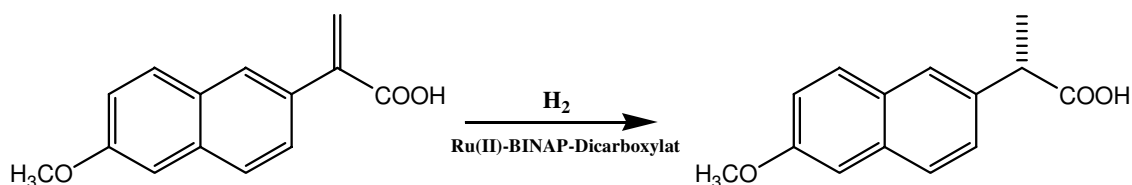
1.1. Einführung in die Zweiphasenkatalyse

Homogen katalysierte Reaktionen mit Übergangsmetall-Komplexen spielen in der Synthese von Feinchemikalien, pharmazeutischen Produkten sowie in der Polymerchemie eine bedeutsame Rolle. Komplex-Katalysatoren werden meistens dann eingesetzt, wenn hohe Selektivitäts-Anforderungen an ein erwünschtes Produkt gestellt werden (Weltweiter Umsatz mit enantiomerenreinen Verbindungen im Jahre 2000: 123 Mrd. \$ [1]).

Die wichtigste Klasse homogen katalysierter Reaktionen mit Übergangsmetall-Komplexen stellen Hydrierungsreaktionen mit molekularem Wasserstoff dar. Als metallisches Zentralatom wird dabei meist Rh bzw. Ru bevorzugt, wobei sich zur Steigerung der Selektivität und der katalytischen Aktivität als Liganden Phosphane in unterschiedlichsten Variationen durchgesetzt haben. Einen aktuellen Überblick zu der Entwicklung von Phosphan-Liganden in den letzten Jahrzehnten bieten Zhang *et al.* [2]. Die Synthese der Aminosäure L-DOPA (Monsanto-Verfahren), das zur Behandlung des Parkinson-Syndroms wirkungsvoll eingesetzt wird (s. Schema 1) [3] und die Hydrierung von α -Arylacrylsäure zu Naproxen (s. Schema 2) [4,5] sollen hier als Beispiele genannt werden. Beide Produkte werden bereits nach den gezeigten Verfahren im industriellen Maßstab hergestellt.



Schema 1 Teilschritt von Monsantos L-DOPA Prozess, S(L-DOPA) = 95%ee [3].



Schema 2 Synthese von Naproxen, S(Naproxen) = 97%ee [5].

Diese Beispiele machen deutlich, dass Komplex-Katalysatoren aufgrund ihrer hohen Selektivitäten vor allem in der pharmazeutischen Industrie bei der Herstellung von Feinchemikalien mit geringen Produktionskapazitäten eine sehr wichtige Rolle spielen. Im Bereich der Bulk-Chemikalien dominieren in der chemischen Industrie eindeutig heterogene Katalysatoren. Trotzdem haben sich in den letzten Jahrzehnten einige homogen katalysierte Prozesse zur Herstellung von Zwischenverbindungen in größeren Mengen durchgesetzt. Eine Auswahl besonders wichtiger Verfahren ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 1 Homogen katalysierte Prozesse in der chemischen Industrie [71].

Prozess	Katalysator	Firma
Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	Wacker
Hydrocyanierung von Butadien zu Adipinsäure	Ni-Komplex	Du Pont
Hydroformylierung von Propen zu Butyraldehyd	$\text{NaCo}(\text{CO})_4$	BASF
	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$	Shell
	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	Union Carbide
	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$	Ruhrchemie/Rhone-Poulenc
Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure	Rh/Iodid	Monsanto
	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	BASF
	Ir/Iodid	BP Chemicals
Carbonylierung von Methylacetat zu Essigsäureanhydrid	Rh/Mel	Halcon
	Rh/Mel	Eastman Chemical
Carbonylierung von Ethen zu Propionsäure	$\text{Ni}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2$	BASF
Carbonylierung von Butadien zu Adipinsäure	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Pyridin}$	BASF
Oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$	Assoreni

Für den geringen Anteil homogen katalysierter Prozesse sind im Wesentlichen die hohen Preise der eingesetzten Zentralmetalle sowie die aufwendige und teure Synthese der Liganden verantwortlich. Die Rentabilität eines homogenen Katalysators muss daher für jeden in Frage kommenden Prozess sehr genau überprüft werden. Meistens werden daher Komplex-Katalysatoren in sehr hohen Substrat zu Katalysator-Verhältnissen (bis zu 10000) eingesetzt. Eine Gegenüberstellung charakteristischer Vor- und Nachteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren ist in der Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2 Vergleich homogener vs. heterogener Katalysatoren.

	Homogene Katalysatoren	Heterogene Katalysatoren
Aktivität (aktive Zentren)	hoch (alle)	unterschiedlich (nur Oberflächenatome)
Selektivität	Hoch	unterschiedlich
Reaktionsbedingungen	Mild	z.T. extrem
Diffusionsprobleme	Keine	groß
Katalysatorrückführung	Aufwendig	nicht notwendig
Kosten für Katalysatorverluste	Hoch	gering
Technische Anwendungsbreite	Begrenzt	weit

Die unter Tabelle 1 genannten Beispiele zeichnen sich dadurch aus, dass die Selektivitäten und Aktivitäten gegenüber heterogenen Katalysatoren bei mildereren Reaktionsbedingungen höher sind. Demgegenüber stehen die hohen Kosten für Katalysator-Aufarbeitung und Rückführung. In vielen Fällen benötigt man hierfür aufwendige Trennoperationen wie z.B. Destillation oder Extraktion. Trotz dieser zusätzlichen Verfahrensschritte beobachtet man dennoch in vielen Fällen einen nicht zu vernachlässigenden Katalysatorverlust durch Deaktivierung oder Austrag mit der Produktphase, was in regelmäßigen Abständen durch Zugabe von frischem Katalysator kompensiert werden muss.

Um die Trennoperation von Katalysator und Produktphase zu vereinfachen und damit das Einsatzgebiet der homogenen Katalysatoren im Bereich der Bulk- und Fein-Chemikalien auszuweiten wurde Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre das Prinzip der wässrigen Mehrphasenkatalyse entwickelt (Abbildung 1). In einem von Manassen veröffentlichten Artikel aus dem Jahre 1973 wird die Anwendung der Zweiphasenkatalyse auf homogen katalysierte Prozesse zum ersten Mal konkret benannt [6]:

“...However, the use of two immiscible liquid phases, one containing the catalyst and the other containing the substrate, must be considered. The two phases can be separated by conventional means and high degrees of dispersion can be obtained by emulsification...”

Der homogene Katalysator sollte also in einem mit dem meist organischen Lösungsmittel der Substratphase nicht mischbaren Medium gelöst werden und damit auch räumlich von den Reaktanden getrennt vorliegen. Als polares Lösungsmittel für die Katalysatorphase wurde vorzugsweise Wasser eingesetzt, welches besonders

umweltverträglich ist. In diesem Fall spricht man von der wässrigen Zweiphasenkatalyse. Der Einsatz von Wasser bringt zudem noch weitere Vorteile mit sich, die nachfolgend aufgeführt sind [7].

Tabelle 3 Besondere Eigenschaften von Wasser (im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln).

-
- Polarität: einfache Abtrennung; verbesserte Reaktivität
 - Ubiquitär in annehmbarer Qualität vorhanden
 - Nicht entzündlich, nicht brennbar, geringe Toxizität
 - Geruchs- und farblos: Verunreinigungen leicht erkennbar
 - Hohe Dichte: günstige Separation
 - Thermisch belastbar
 - Hervorragende Gaslöslichkeit, besonders für CO₂
-

Während der Reaktion werden die beiden flüssigen Phasen sowie in vielen Fällen eine Gasphase intensiv vermischt und emulgiert, damit ein ausreichender Stoffaustausch zwischen den Phasen stattfinden kann (Abbildung 1). Die wässrige Katalysatorphase stellt dabei meist die kontinuierliche Phase dar, während die organische sowie die Gasphase darin dispers verteilt sind. Die Reaktanden aus der organischen sowie aus der Gasphase diffundieren dann in die Katalysatorphase, in der die Reaktion homogen katalysiert ablaufen kann. Nach der abgeschlossenen Reaktion diffundieren die unpolaren Produkte zurück in die organische Phase und die Katalysatorphase kann anschließend nach einer Phasenseparation erneut eingesetzt werden. Diese einfache Trennoperation ist ökonomisch sehr wertvoll, da die Phasenseparation ohne zusätzlichen Energieaufwand (Heizenergie) durchgeführt werden kann. Katalysator-Deaktivierung durch thermalen Stress wie bei destillativen Trennoperationen kann dabei vernachlässigt werden und die Kosten für die Katalysator-Regenerierung sinken auf ein Minimum. Um in der wässrigen Mehrphasenkatalyse hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen zu können, muss gewährleistet sein, dass die Substrate in Wasser zu einem bestimmten Grade löslich sind. Diese sollten allerdings nicht zu hoch sein, da sonst zur Abtrennung der Produkte von der Katalysatorphase zusätzliche Extraktionsschritte notwendig sind, die die Kosten der Produktion erhöhen würden. Das Prinzip der wässrigen Mehrphasenkatalyse für ein typisches Verfahren, bei dem der Katalysator in der polaren Phase und die Reaktanden zunächst in der organischen Phase vorliegen, ist anschaulich in der nachfolgenden Abbildung skizziert. Natürlich ist auch der umgekehrte Fall denkbar, bei dem der Katalysator in der polaren Phase gelöst wird

und die Reaktanden als wässrige Lösung eingesetzt werden. Diese Verfahrensführung ist dann interessant, wenn eine hohe Löslichkeit der Edukte und Produkte in Wasser gegeben ist, z.B. bei der Umsetzung von Carbonsäuren oder Kohlenhydraten. In der chemischen Industrie werden verschiedene Varianten der Reaktionsführung unter Ausnutzung der wässrigen Mehrphasenkatalyse angewandt. Diese sind genauer in Kapitel 1.3 beschrieben.

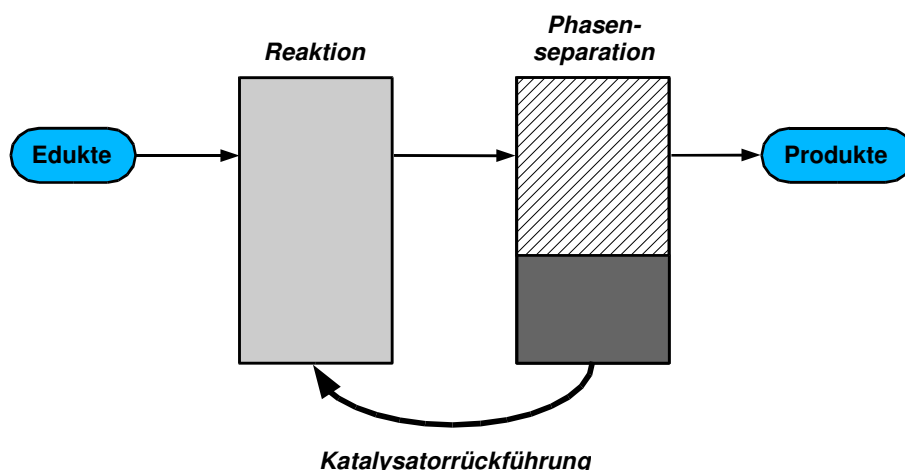
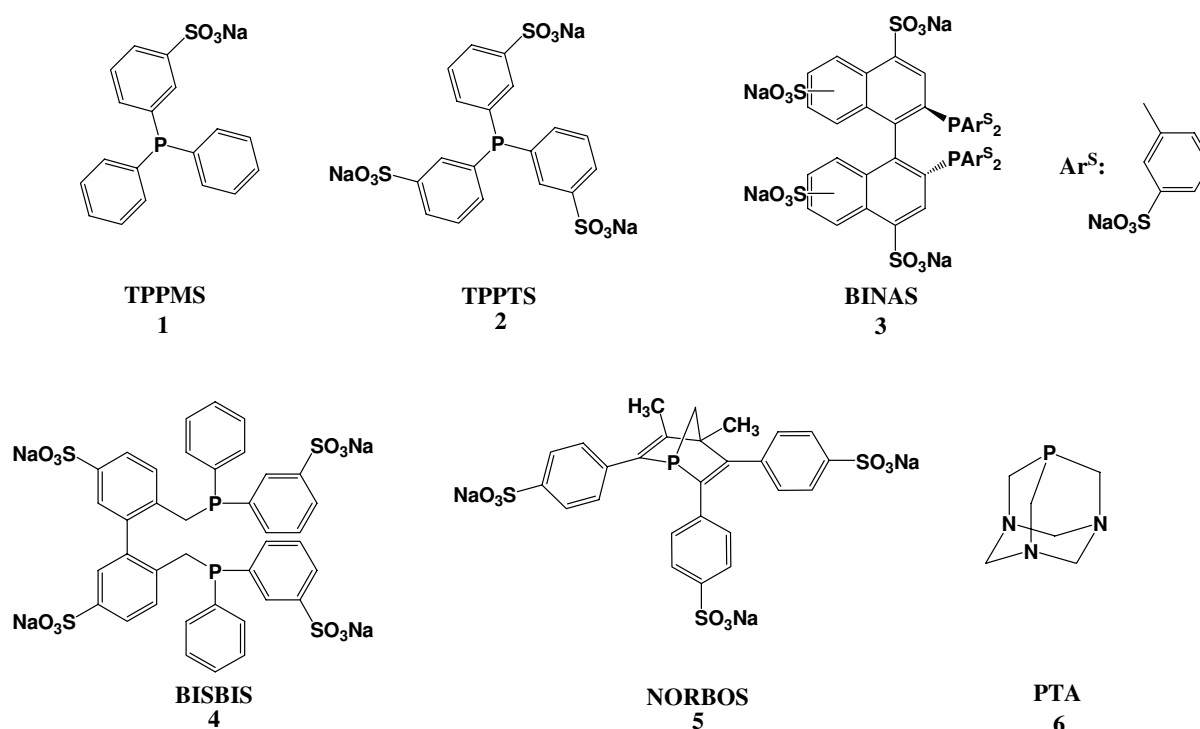


Abbildung 1 Prinzipielle Verfahrensführung bei der wässrigen Mehrphasenkatalyse.

Um die Komplex-Katalysatoren ausschließlich in der wässrigen Phase zu immobilisieren, mussten maßgeschneiderte und extrem polare Liganden synthetisiert werden. Diese leiten sich in den meisten Fällen von bekannten unpolaren Phosphan-Liganden ab, die durch Substitution mit polaren Endgruppen wie $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OH}$, NH_4^+ , COO^- modifiziert werden (s. Abbildung 2). In der vorliegenden Arbeit wurde als Ligand Triphenylphosphan-3,3',3''-trisulfonsäure-Na-Salz (TPPTS) eingesetzt, der bereits im technischen Maßstab produziert wird und eine Wasserlöslichkeit von 1100 g/L aufweist [8].



- 1: Triphenylphosphan-monosulfonat
 2: Triphenylphosphan-trisulfonat
 3: Bis-disulfonatodiphenyl-phosphanomethyl-tetrasulfonatobinaphten
 4: Bis-disulfonatodiphenyl-phosphanomethyl-disulfonatobiphenyl
 5: Tris-trisulfonatophenyl-dimethyl-phosphanorbornadien
 6: 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan

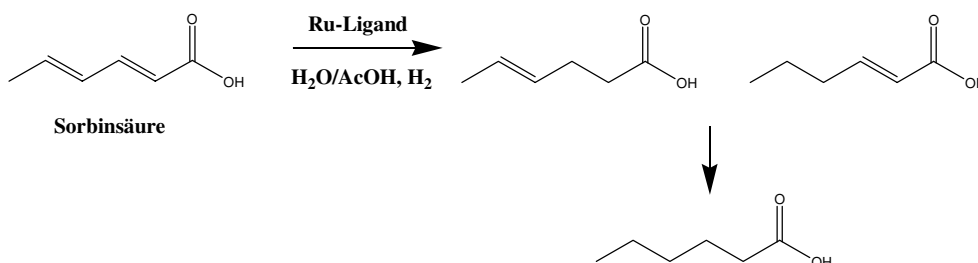
Abbildung 2 Beispiele einiger wasserlöslicher Liganden [8,9].

1.2. Hydrierung in der wässrigen Mehrphasenkatalyse

Die im Folgenden genannten Beispiele sollen verdeutlichen, dass der Einsatz von Wasser als Lösungsmittel in Zusammenhang mit homogen katalysierten Hydrierungsreaktionen keine Restriktion der bisher bekannten Reaktionen in unpolaren Medien darstellt. Vielmehr soll gezeigt werden, dass die bisherige Erfahrung und das Know-how im Bereich der homogen katalysierten Reaktionen bis hin zu hochselektiven Reaktionen durch einfache Modifikation der Liganden und der Reaktionsführung auf das Prinzip der wässrigen Mehrphasenkatalyse übertragen werden können. Zahlreiche Beispiele hierfür sind in den Übersichtsartikel von Joò und Oehme *et al.* genannt [9a,b]. Im Folgenden wird zunächst auf die Hydrierung von olefinischen Doppelbindungen eingegangen und danach detailliert die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden im wässrigen Zweiphasensystem geschildert. Letztere stellt die Modellreaktion der vorliegenden Dissertationsarbeit

dar. Bezüglich weiterer Reaktionen in wässrigen Systemen sei auf die Literatur verwiesen (z.B. [9]).

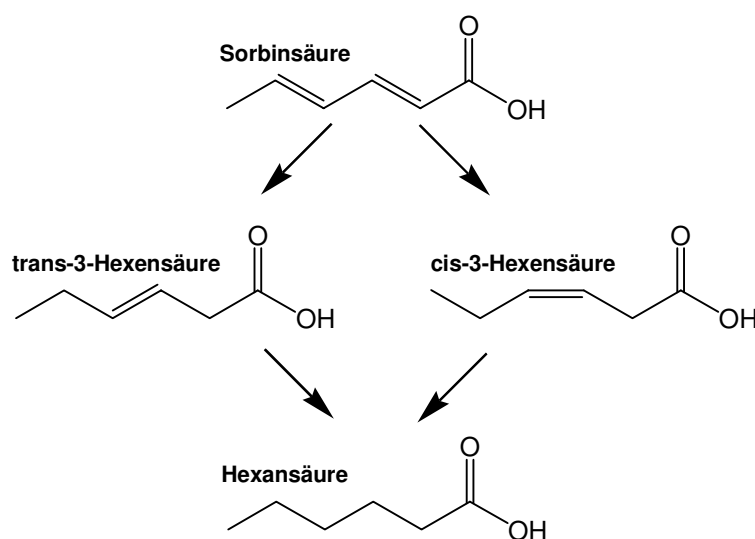
Mit dem relativ einfach strukturierten Co-Komplex $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ konnte bereits 1990 von Lee und Alper unter Zusatz von Lanthanid-Metallen als Promotor und β -Cyclodextrin die Hydrierung von Dienen zu Monoolefinen durchgeführt werden [10]. Später wurde von derselben Arbeitsgruppe ein Rhodium-hydrido-cyclohexylphosphan-Komplex $[\text{RhH}(\text{Pcy}_3)_2\text{Cl}_2]$ für die Hydrierung von C=C-Doppelbindungen in ungesättigten Carbonyl-Verbindungen eingesetzt [11]. Hydrierungsreaktionen mit weiteren wasserlöslichen Komplexen folgten, wie z.B. ein Rhodium-Komplex mit Diphenylalkylphosphan- und Phosphonium-Liganden [12], Rh- und Pt-Komplexe mit Amino-Gruppen [13] und ein Ru-Komplex mit Benzol und Acetonitril als Liganden $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ [14]. Die am häufigsten eingesetzten Liganden sind das einfach und dreifach sulfonierte Triphenylphosphan (TPPMS und TPPTS). Diese können z.B. mit Ru oder Rh als Zentralatom zur Hydrierung von zyklischen und linearen Olefinen [15] und zur regioselektiven Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen [16] eingesetzt werden (s.u.). Die regioselektive Hydrierung von Sorbinsäure zu den ungesättigten Hexensäuren wurde von Drießen-Hölscher *et al.* [17] im zweiphasigen System Wasser / Essigsäureethylester untersucht (s. Schema 3). Dabei wurde ein Ru-Komplex mit einem hydrophilen tris-3-Hydroxypropylphosphan-Liganden eingesetzt. Die ungesättigte 4-Hexensäure, die u.a. für die pharmazeutische Industrie und bei der Herstellung von Vitaminen sehr wertvoll ist, wurde mit einer Selektivität von 82% hergestellt ($\text{TOF} = 200 \text{ h}^{-1}$).



Schema 3 Regioselektive Hydrierung von Sorbinsäure [17].

Die Hydrierung von Sorbinsäure zur gesättigten Hexansäure verläuft über eine Folgereaktion, wobei die ungesättigten 2- bzw. 4-Hexensäuren die Zwischenstufen darstellen. Da diese in Wasser schlecht löslich sind, diffundieren sie so schnell in die

organische Phase wieder zurück, dass die Folgereaktion unterdrückt wird. Dadurch erhält man sehr gute Selektivitäten bezüglich der ungesättigten Carbonsäuren. Hier zeigt sich ein weiterer Vorteil der wässrigen Mehrphasenkatalyse, wenn bei Folgereaktionen die Zwischenstufen das Zielprodukt darstellen. Neben der regioselektiven Hydrierung von Sorbinsäure stellt die stereoselektive Hydrierung von Sorbinsäure zu cis- oder trans-3-Hexensäure ebenfalls eine interessante Reaktion dar, die in Zweiphasensystemen durchgeführt werden kann (Schema 4).



Schema 4 Stereoselektive Hydrierung von Sorbinsäure zu 3-Hexensäure [18].

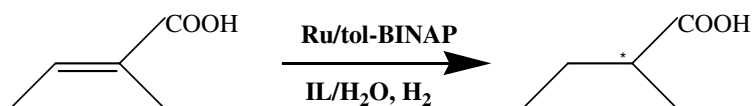
Auf diesem Gebiet wurden ebenfalls von Drießen-Hölscher *et al.* kationische Ru-Komplexe der allgemeinen Formell $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ entwickelt, die in wässrigen Systemen eingesetzt werden können und eine hohe Stereoselektivität bezüglich der cis- oder trans-3-Hexensäure aufweisen [18]. Die Selektivität kann dabei durch die Wahl des PR_3 -Liganden gesteuert werden. Bei der Verwendung von TPPTS erhält man hauptsächlich die trans-3-Hexensäure als Hauptprodukt ($S = 85\%$), während mit einem tris-3-Hydroxypropylphosphan-Liganden bevorzugt die cis-3-Hexensäure gebildet wird ($S = 66\%$). Die Stereoselektivität sowie die katalytische Aktivität der Komplexe können weiter erhöht werden, wenn ionische Flüssigkeiten (s. 1.4.3) als polare Katalysatorphase eingesetzt werden. Dies wurde am Beispiel des Ru-Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^4\text{-CH}_3\text{=CH-CH=CH-COOH})]$ im Zweiphasensystem $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ / MTBE von Wasserscheid und Drießen-Hölscher *et al.* [19] demonstriert. Durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit als polare Phase wurde eine Stereoselektivität von 90% bezüglich der cis-3-Hexensäure bei einer Turn-Over-

Frequency von 1100 h^{-1} erhalten. Dabei wurde auch die Kinetik der selektiven Sorbinsäure-Hydrierung auf der Basis eines Michaelis-Menten-Geschwindigkeitsansatzes näher untersucht (Glg. 1).

$$-\frac{d[\text{sorb}]}{dt} = \frac{k_2[C]_0[\text{sorb}][H_2]}{K_m + [\text{sorb}]} \quad \text{mit} \quad K_m = \frac{(k_- + k_2[H_2])}{k_+} \quad (1)$$

Sowohl k_2 als auch K_m konnten für verschiedene Katalysator-Konzentrationen als auch Temperaturen an die experimentellen Daten angepasst werden. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 wurde zusätzlich über eine Arrhenius-Auftragung ausgewertet, wobei eine formale Aktivierungsenergie von $(78 \pm 5)\text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet wurde.

Asymmetrische Hydrierungsreaktionen mit chiralen wasserlöslichen Liganden wurden ebenfalls in der wässrigen Mehrphasenkatalyse durchgeführt. Toth *et al.* hydrierten (Z)- α -Acetamidozimtsäure und (Z)- α -Benzoylamidozimtsäure und ihre jeweiligen Methylester sowohl homogen in Wasser als auch im zweiphasigen System Wasser / Essigsäureethylester, Benzol. Als Katalysator wurde dabei ein Rh-Komplex mit einem SKEWPHOS analogen wasserlöslichen Liganden eingesetzt. Die Enantioselektivitäten waren dabei in Wasser als einzigem Lösungsmittel besser (95%ee) als im zweiphasigen System (67%ee). Ähnliche Resultate wurden auch mit DIOP und CHIRAPHOS analogen wasserlöslichen Liganden erzielt [20]. Gelpke *et al.* setzten ein Ru-BIFAPS-Komplex für die Hydrierung von (Z)- α -Acetamidozimtsäure ein. Die Aminosäure konnte mit einem Enantiomeren-Überschuss von 72%ee hergestellt werden [21]. Sehr hohe Selektivitäten wurden auch bei der Hydrierung von α -Methylcrotonsäure (92%ee) mit einem Ru-BINAP analogen Komplex im zweiphasigen System Wasser / (BMIM PF₆) erzielt [22] (Schema 5).



Schema 5 Enantioselective Hydrierung von α -Methylcrotonsäure mit wasserlöslichem Ru-BINAP [22].

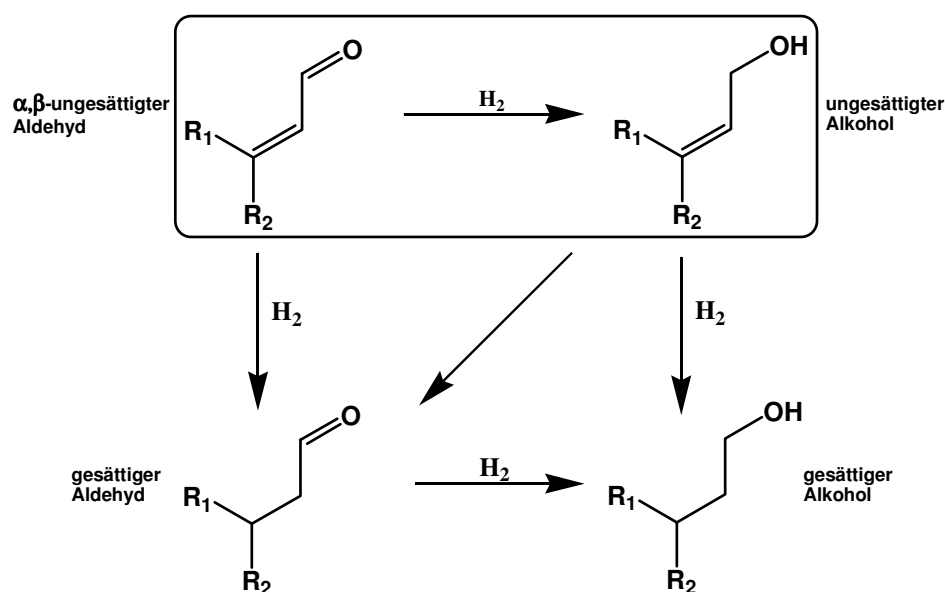
Ru und Ir-Komplexe in Verbindung mit wasserlöslichen SKEWPHOS-Analoga wurden auch von Bianchini *et al.* zur Hydrierung von Methylitaconat eingesetzt. In

einem zweiphasigen System bestehend aus Wasser-Ethanol / Hexan wurden dabei Enantioselektivitäten von 66-76%ee erreicht [23]. In derselben Lösungsmittel-Kombination wurde von Köckritz *et al.* [24] ein BINAP analoger Ligand mit Phosphat-Gruppen als Rh-Komplex eingesetzt, wobei Dimethylitaconat mit einer Selektivität von 79%ee hydriert werden konnte. Bei Hoffmann-LaRoche AG wurde ein wasserlöslicher atropisomerer Ligand entwickelt (MeOBIPHEP-S), der den Höhepunkt dieser Entwicklung darstellt und zusammen mit einem Ru(II)- oder Rh(I)-Metall in einem Zweiphasenprozess zur Hydrierung von C=C-Bindungen in Enamiden und Säuren mit hoher Enantioselektivität (bis zu 99%ee) eingesetzt wird. Substrat-Katalysator-Verhältnisse betragen dabei bis zu 10000:1.

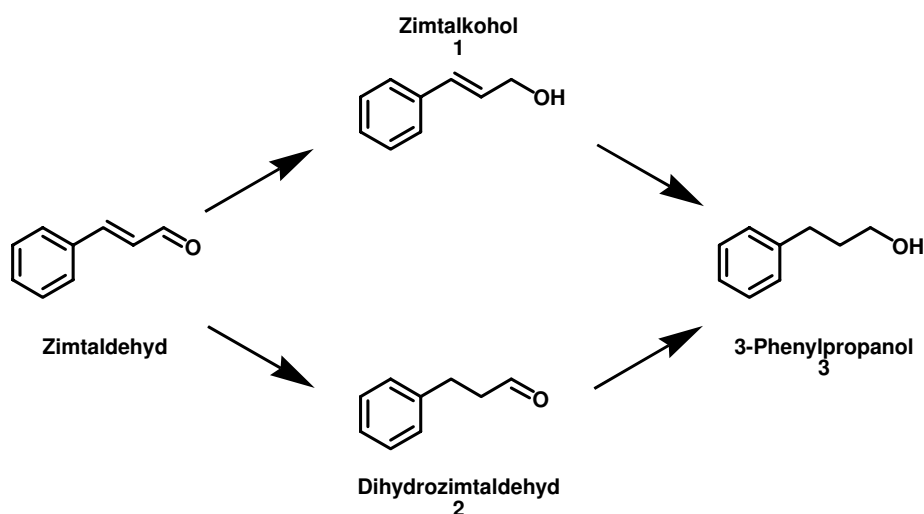
Die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu den ungesättigten Alkoholen ist aus Sicht der industriellen Chemie eine sehr interessante Reaktion. Ungesättigte Alkohole stellen wertvolle Zwischenverbindungen bei der Synthese von Geruchsstoffen und Pharmazeutika dar. Die hierfür eingesetzten Aldehyde weisen zwei unterschiedliche reaktive Zentren für eine potentielle Hydrierung auf, nämlich die C=C- und die C=O-Doppelbindung (s. Schema 6). Die Hydrierung der C=C-Doppelbindung ist dabei gegenüber der C=O-Doppelbindung sowohl thermodynamisch als auch aus kinetischen Gründen begünstigt. So gilt für Crotonaldehyd (2-Butenal), dass die Hydrierung der C=C-Doppelbindung um 40 kJ mol^{-1} begünstigt ist [25]. Die Umsetzung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu den gesättigten Aldehyden gelingt daher sehr einfach, z.B. mit einem heterogenen Pd-Katalysator [26], während die heterogen katalysierte selektive Hydrierung der Carbonyl-Gruppe deutlich schwieriger ist [25,27,28]. Als Folgereaktion können sowohl der gesättigte Aldehyd als auch der ungesättigte Alkohol zum gesättigten Alkohol weiterhydriert werden. Eine Isomerisierung des ungesättigten Alkohols zum gesättigten Aldehyd ist ebenfalls thermodynamisch möglich.

Die regioselektive Hydrierung von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol (s. Schema 7) wurde mit Komplex-Katalysatoren auf der Basis von Ru sowohl in homogener Phase als auch in einem wässrigen Zweiphasensystem vergleichend untersucht [29]. Als Liganden wurden dabei in der einphasigen Variante Triphenylphosphan (PPh_3 /TPP) und in der wässrigen Zweiphasenkatalyse wasserlösliches TPPMS bzw. TPPTS eingesetzt. Die Komplex-Katalysatoren wurden dabei entweder während der Reaktion unter reduzierenden Bedingungen aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und dem Liganden gebildet (in situ) oder bereits vorher synthetisiert und NMR-spektroskopisch

charakterisiert. Die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten zu den Hydrierprodukten sind in der Tabelle 4 angegeben.



Schema 6 Reaktionsnetzwerk bei der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden.



Schema 7 Reaktionsnetzwerk bei der Hydrierung von Zimtaldehyd mit TPP bzw. TPPMS/TPPTS komplexierten Ru-Katalysatoren [29].

Die Selektivität zum erwünschten Zimtalkohol war in der homogenen Reaktionsführung relativ niedrig. Vor allem mit den beiden Katalysatoren $RuHCl(PPh_3)_3$ und $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ wurde als Hauptprodukt 3-Phenylpropanol gebildet, welches durch eine Folgereaktion von Zimtalkohol bzw. Dihydrozimaldehyd entsteht.

Tabelle 4 Hydrierung von Zimtaldehyd mit Ru-Komplexen in homogener Phase und im wässrigen Zweiphasensystem [29].

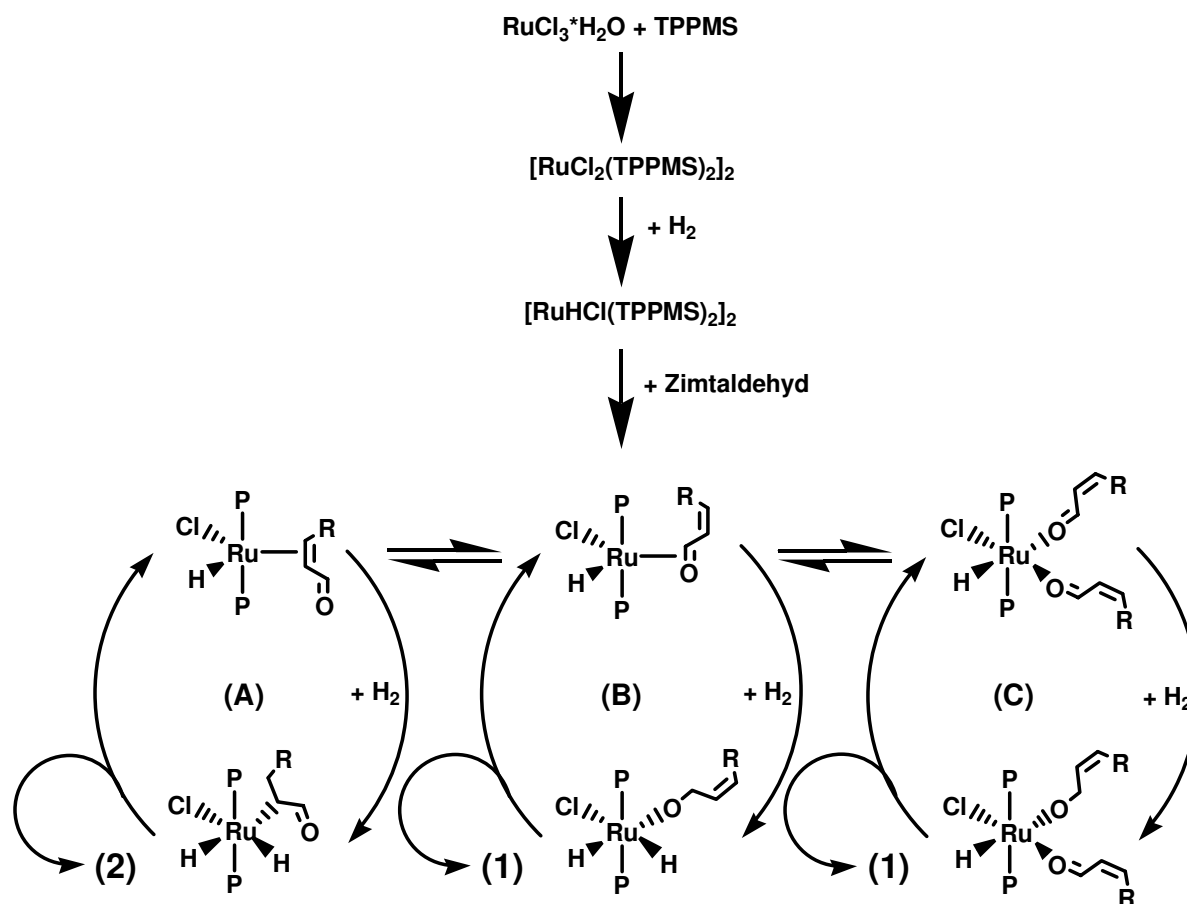
Katalysator	Umsatz [%]	t [h]	Selektivität [%] (1)	Selektivität [%] (2)	Selektivität [%] (3)
Homogene Reaktionsführung					
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{PPh}_3$	30	3	50	19	31
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	57	2	35	23	42
$\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$	83	2	31	3	65
$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	70	3	20	7	73
Zweiphasige Reaktionsführung					
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{TPPMS}$	79	3	90	7	3
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{TPPTS}$	71	3	95	2	3
$[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]_2$	26	3	83	15	2
$[\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_2]_2$	68	3	54	19	27

[Ru] = $5,7 \cdot 10^{-7}$ M; [P] : [Ru] = 6; [Zimtaldehyd] = $5,5 \cdot 10^{-1}$ M; T = 100 °C, p_{H_2} = 30 bar, LM: Toluol oder Toluol / Wasser (1:1).

Dagegen lieferten die Komplex-Katalysatoren in der wässrigen Mehrphasenkatalyse bis auf den Katalysator $[\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_2]_2$ hervorragende Selektivitäten zum Zimtalkohol. Besonders gut bezüglich der katalytischen Aktivität und Selektivität waren dabei die Katalysatoren, die in situ gebildet wurden. Ähnliche Unterschiede wurden auch für Os-Komplexe mit TPP bzw. wasserlöslichen TPPMS/TPPTS-Liganden berichtet.

Die verbesserte Selektivität bezüglich der Carbonyl-Gruppen-Hydrierung in der wässrigen Zweiphasenkatalyse wurde von den Autoren über den Mechanismus der Reaktion erklärt (s. Schema 8). Dieser beschreibt zunächst die Bildung der katalytisch aktiven Spezies ausgehend von $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und dem wasserlöslichen Liganden TPPMS (gilt auch für TPPTS) unter Reaktionsbedingungen. Der Metall-Precursor reagiert zunächst zusammen mit dem Liganden zu dem Dimer $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]_2$, welches in einem weiteren Schritt in Anwesenheit von molekularem Wasserstoff zum Hydrido-Komplex $[\text{RuHCl}(\text{TPPMS})_2]_2$ umgesetzt wird. Die katalytisch aktive Ru(II)-Spezies bildet sich danach durch Koordination des Substrats an den Komplex. Dabei kann der α,β -ungesättigte Aldehyd entweder über die C=O- (Reaktionszyklus B) oder über die C=C-Doppelbindung (Reaktionszyklus A) an das Metall-Zentrum koordinieren, wobei als Produkte der ungesättigte Alkohol (Reaktionszyklus B) oder der gesättigte Aldehyd (Reaktionszyklus A) gebildet werden. Die Reaktionszyklen beinhalten dabei die oxidative Addition von Wasserstoff, Insertion der ungesättigten Bindung durch Hydrid-Transfer gefolgt von einer reduktiven Eliminierung des Substrats, die im Schema nicht gezeigt sind. Die erhöhte Selektivität zum ungesättigten Alkohol in der wässrigen Zweiphasenkatalyse wird durch einen zusätzlichen Reaktionszyklus erklärt, der sich direkt an der L/L-

Phasengrenzfläche abspielt. Dabei wird angenommen, dass die hydrophile Carbonyl-Gruppe in die wässrige Phase ausgerichtet ist, wo sich der Katalysator befindet, und der unpolare Rest sich vom Katalysator wegorientiert. Folglich kann eine Wechselwirkung vom Metall-Zentrum und Substrat nur über die Carbonyl-Gruppe stattfinden (Reaktionszyklus C, *end-on* Koordination des Substrats) und die Bildung des ungesättigten Alkohols wird gefördert.



Schema 8 Reaktionsmechanismus für die Hydrierung von Zimtaldehyd [29].

Grosselin *et al.* [99] untersuchten die katalytische Aktivität und Selektivität von Ru(II)-TPPTS bei der Hydrierung von verschiedenen α,β -ungesättigten Aldehyden in der wässrigen Zweiphasenkatalyse (s. Tabelle 5). Dabei wurde der Katalysator während der Reaktion unter reduzierenden Bedingungen aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und TPPTS in situ gebildet. Sowohl die katalytische Aktivität als auch die Selektivität zum ungesättigten Alkohol waren dabei unabhängig vom eingesetzten Substrat bei relativ milden Reaktionsbedingungen sehr gut.

Tabelle 5 Hydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde mit Ru(II)-TPPTS* [99].

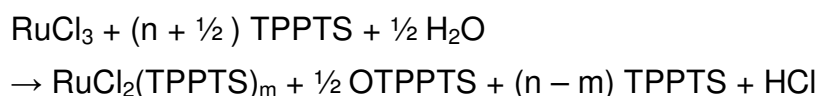
Substrat	p_{H_2} [bar]	T [°C]	t [h]	U [%]	S_{Alk} [%]**
Zimtaldehyd	20	35	3	99	98
Prenal	20	35	1	100	97
Citral	50	50	15	96	98
Crotonaldehyd	20	35	4	95	99

* Bedingungen : Ru/TPPTS/Aldehyd = 1/5/400, Lösungsmittel: Wasser/Toluol = 1/1, pH 7.

** Selektivität zum ungesättigten Alkohol (s. Schema 6).

Weiterhin wurde auch der Einfluss verschiedener organischer Lösungsmittel auf die Aktivität und die Selektivität der Hydrierung von Prenal (3-Methyl-butenal) überprüft. Mit Cyclohexan oder Essigsäureethylester entsprachen Umsätze und Selektivitäten denen in Toluol. Bei Verwendung von Chloroform als organische Phase war der Umsatz bei gleicher Reaktionszeit etwas geringer. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von Prenal von der Konzentration des Rutheniums bzw. des Liganden, vom Wasserstoffdruck und von der Rührgeschwindigkeit wurde ebenfalls überprüft. Es zeigte sich eine lineare Abhängigkeit von der Ruthenium-Konzentration und vom Wasserstoff-Partialdruck. Grosselin *et al.* haben aufgrund dieser Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck auf eine oxidative Addition von Wasserstoff an den Ruthenium-Komplex geschlossen. Bis zu einer bestimmten Rührgeschwindigkeit ist der Stofftransport an der G/L-Phasengrenzfläche geschwindigkeitsbestimmend. Die Abhängigkeit von der Ligand-Konzentration deutet darauf hin, dass sich ein Gleichgewicht zwischen freiem bzw. geringer koordinierten inaktiven Ru(II) und der höher koordinierten aktiven Spezies auf der anderen Seite einstellt. Eine Erhöhung der Temperatur über 50 °C führt zwar zu einer Erhöhung der Katalysatoraktivität, allerdings nimmt dabei die Selektivität zum ungesättigten Alkohol zugunsten des gesättigten Aldehyds ab.

Die Reduktion von Ru(III) zu Ru(II) bei der Katalysator-Generierung erfolgt in situ über eine Redox-Reaktion, wobei TPPTS in stöchiometrischen Mengen zu Phosphanoxid anoxidiert wird (OTPPTS):

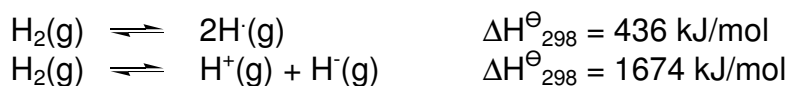


Zwischenstufen in diesem Prozess sind wahrscheinlich verschiedene Ruthenium-Hydroxo-Spezies, deren Untersuchung mit NMR-spektroskopischen Methoden sehr

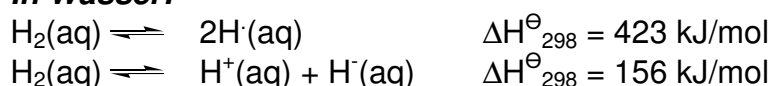
aufwendig ist. Grosselin *et al.* haben wie auch Sánchez-Delgado *et al.* [29] (s.o.) für den zunächst entstehenden Komplex die Struktur des Dimeren $[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$ vorgeschlagen.

Joó *et al.* [30,31] haben, ausgehend vom $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]_2$ -Dimer, die Wasserstoff-Aktivierung bei der Bildung des katalytisch aktiven Hydrido-Komplexes in Abhängigkeit vom pH-Wert näher untersucht. Die Bildung des Hydrido-Komplexes findet in unpolaren Lösungsmitteln aus thermodynamischen Gründen in der Regel über eine homolytische Dissoziation des Wasserstoffs statt gefolgt von einer oxidativen Addition an den Komplex. In Wasser wird der Hydrido-Komplex dagegen durch eine heterolytische Dissoziation des molekularen Wasserstoffs generiert, wobei ein Proton freigesetzt wird, das den pH-Wert der Lösung vermindert. Die Ursache hierfür liegt in der hohen Polarität von Wasser (Dielektrizitätskonstante: 78,5), wodurch es in der Lage ist, Ionen zu solvatisieren. Durch die stark exotherme Hydratationsenergie der Hydride (-1090 kJ/mol) und Protonen (-435 kJ/mol) in Wasser wird die Reaktionsenthalpie der heterolytischen Wasserstoff-Spaltung gegenüber der homolytischen Spaltung herabgesetzt, wie anhand der nachfolgenden Reaktionsgleichungen deutlich wird [31]:

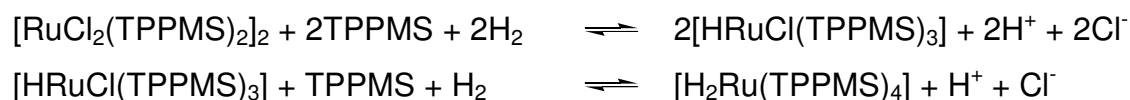
In der Gasphase:



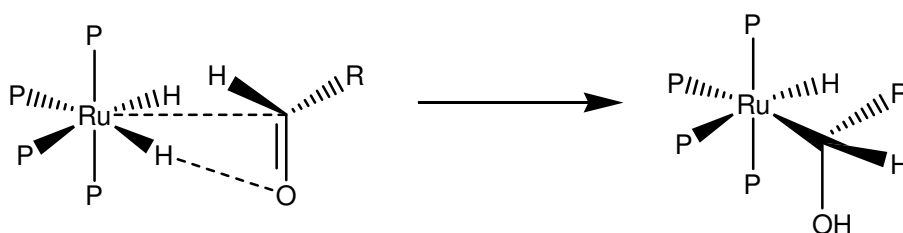
In Wasser:



Der pH-Wert der wässrigen Lösung ist daher bezüglich der Struktur des katalytisch aktiven Hydrido-Komplexes von entscheidender Bedeutung. Zur Bestimmung der Identität und der Verteilung der entstehenden Rutheniumhydrido-Spezies wurden von Joó *et al.* potentiometrische und NMR-spektroskopische Messungen verwendet. So konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen pH-Werten das Monohydrid $[\text{HRuCl}(\text{TPPMS})_3]$ dominierte, während bei höheren pH-Werten (> 8,0) vor allem der Dihydrido-Komplex $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPMS})_4]$ vorlag. Damit ergeben sich folgende Gleichgewichtsreaktionen, die in Abhängigkeit des pH-Wertes die Struktur des Katalysators definieren:



Gleichzeitig wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert die Produktverteilung bei der Hydrierung von Zimtaldehyd mit Ru(II)-TPPTS untersucht (s. Schema 7). Bei niedrigen pH-Werten wird eine langsame, aber selektive Bildung von Dihydrozimtaldehyd beobachtet. Der in diesem pH-Bereich hauptsächlich vorliegende Monohydrido-Komplex $[\text{HRuCl}(\text{TPPMS})_3]$ scheint also ein geeigneter Katalysator für die selektive Hydrierungen von C=C-Bindungen zu sein. Die niedrige Aktivität dieses Komplexes wird darauf zurückgeführt, dass - wie bei $[\text{HRuCl}(\text{TPP})_3]$ bereits bewiesen [32] - für die Koordination der allylischen Doppelbindung die Dissoziation eines Triphenylphosphan-Liganden notwendig ist. Als aktive Spezies bei der selektiven Hydrierung von Carbonylgruppen wurde von Joó *et al.* der Dihydrido-Komplex $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPMS})_4]$ identifiziert, der im alkalischen Medium gebildet wird. Ein assoziativer Mechanismus kann aufgrund der koordinativen Sättigung des Komplexes ausgeschlossen werden. Auch ein Mechanismus über die Dissoziation erscheint aufgrund der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ligand-Konzentration unwahrscheinlich. Der von Joó *et al.* vorgeschlagene Mechanismus (Schema 9) beinhaltet die simultane Hydrierung der Carbonylgruppe unter Bildung einer Metall-Hydroxyalkyl-Spezies.



Schema 9 Aldehyd-Insertionsschritt nach Joó *et al* [30].

1.3. Industrielle Anwendungen

Die wässrige Mehrphasenkatalyse bietet sehr viele Möglichkeiten der Reaktionsführung, die in den verschiedensten Variationen in der chemischen Industrie anzutreffen sind. All diese Verfahren zeichnen sich immer dadurch aus, dass die Katalysator-Abtrennung und Rückführung gegenüber der klassischen Reaktions-

führung in der homogenen Katalyse deutlich einfacher und kostengünstiger ist. Theoretisch sind in der wässrigen oder nicht wässrigen Mehrphasenkatalyse 12 verschiedene technische Verfahren möglich, die nach verschiedenen Aspekten differenziert werden [33]. In allen Fällen wird die Mehrphasen-Technologie dazu ausgenutzt, die Produktphase (meist unpolar) von der Katalysatorphase (meist polar) abzutrennen. Dies erfolgt durch verschiedene Techniken, bei denen entweder das Produkt von der Katalysatorphase oder der Katalysator von der Produktphase abgetrennt wird. Viele Beispiele aus der chemischen Industrie machen deutlich, dass in den meisten Fällen die erste Variante bevorzugt wird. Daher soll im folgenden Abschnitt nur auf diese spezielle Reaktionsführung eingegangen werden.

Die Abtrennung der Produktphase von der Katalysatorphase kann durch eine einfache Phasenseparation, durch Extraktion mit einem weiteren unpolaren Lösungsmittel oder durch eine chemische Behandlung mit zusätzlichen Basen oder Säuren erfolgen. Diese Trennoperationen können dabei simultan während der Reaktion oder sukzessive nach dem Reaktionsschritt erfolgen.

Die einfachste Methode der Reaktionsführung ist die Abtrennung der Produktphase von der Katalysatorphase während der Reaktion durch eine einfache Phasenseparation (s. Abbildung 3).

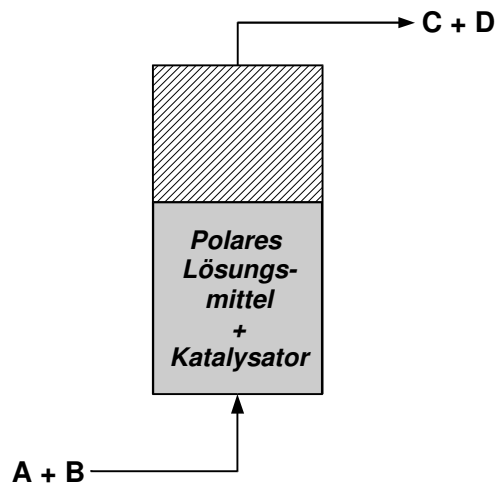
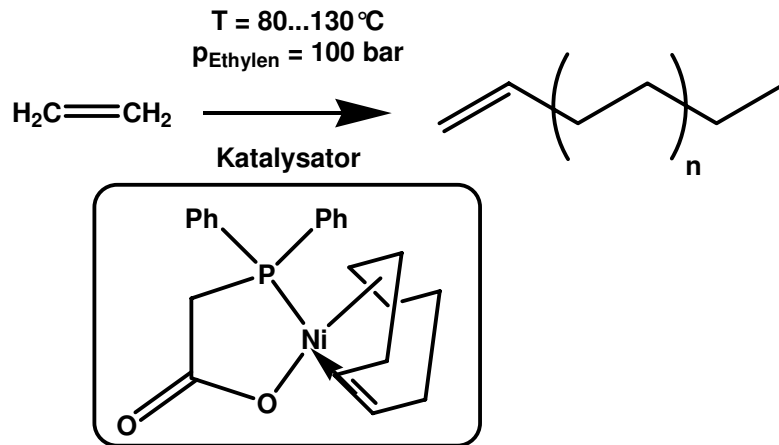


Abbildung 3 Gleichzeitige Reaktion und Produktabtrennung durch Phasenseparation [33].

Ein Beispiel für diese Reaktionsführung ist die Oligomerisierung von Ethylen nach dem *Shell Higher Olefin-Prozess (SHOP)*, der bereits in den frühen 70er Jahren von Keim und Mitarbeitern entwickelt wurde [34]. Dabei wird Ethylen mit einem Ni-Komplex-Katalysator zu einer Mischung aus C_6 - C_{20} α -Olefinen oligomerisiert

(Schema 10). Als Lösungsmittel für den Katalysator wird ein Diol eingesetzt (meist Butandiol), in dem das α -Oligomer nicht löslich ist und sich somit während der Reaktion als zweite Flüssigkeit oberhalb der Katalysatorphase abscheidet.



Schema 10 Shell Higher Olefin - Prozess [31].

Zwei Anlagen in Geismar (USA) und Stanlow (UK) werden nach diesem Verfahren mit einer Produktions-Kapazität von derzeit 1.000.000 t/a betrieben [33]. Die Olefine werden anschließend meistens in der Waschmittel-Industrie als langkettige Alkohole oder in der Kunststoff-Industrie als Co-Monomere zur Herstellung von HDPE (High Density Polyethylen) weiterverarbeitet [35].

Im *Ruhrchemie/Rhone-Poulenc-Verfahren (RC/RP)* zur Hydroformylierung von kurzkettigen Olefinen (Propen) zu Aldehyden (Butanal) erfolgt die Abtrennung der Produktphase nicht simultan während der Reaktion, sondern in einem nachgeschalteten Phasenseparator (Abbildung 4). Die Reaktion findet dabei in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel statt, während die Abtrennung der Produktphase in einem Dekanter erfolgt.

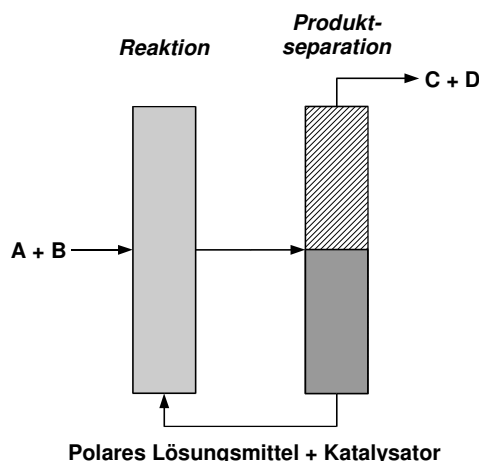
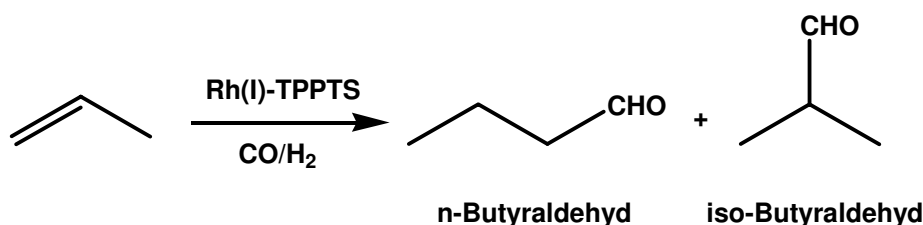


Abbildung 4 Nacheinander geschalteter Reaktions- und Phasenseparations-Schritt im Ruhrchemie/Rhone Poulenc-Verfahren [33].

Als Komplex-Katalysator wird bei dieser Reaktion ein wasserlöslicher Rh(I)-TPPTS-Komplex eingesetzt (Schema 11). Grundlegende Ideen und Forschungstätigkeiten auf diesem Gebiet sind vor allem B. Cornils und E. G. Kuntz [36,37] zuzuschreiben. Das Verfahren wurde von Ruhrchemie/Rhone-Poulenc innerhalb weniger Jahre vom Labor-Maßstab zur industriellen Reife entwickelt (1984). Die Produktions-Kapazität liegt derzeit bei etwa 400.000 t/a.



Schema 11 Hydroformylierung von Propylen zu Butyraldehyd nach dem RC/RP-Verfahren [31].

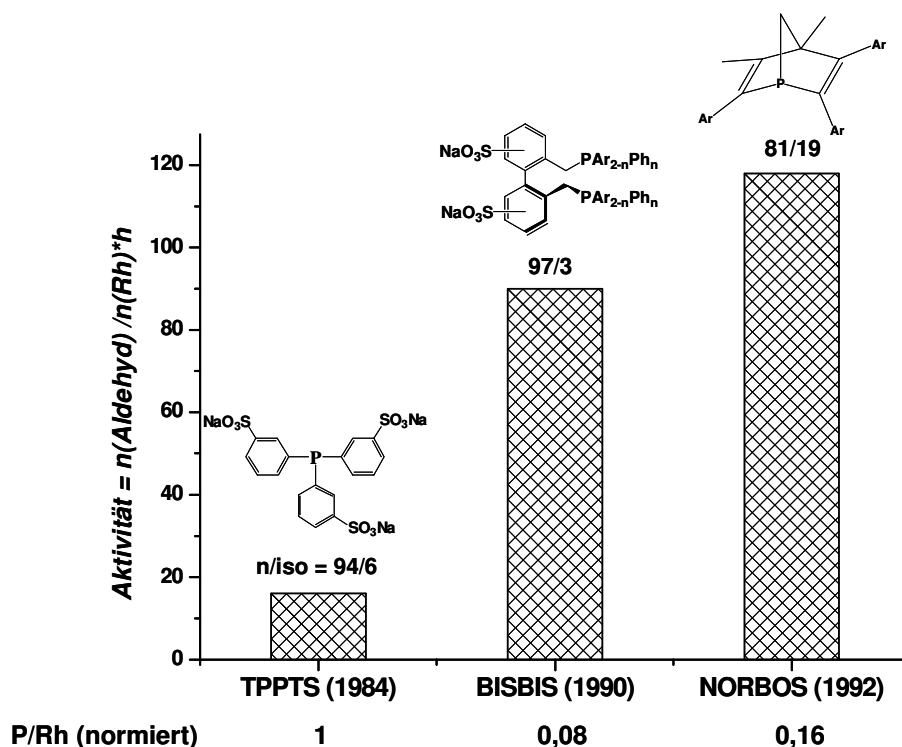
Synthesegas und Propylen werden zunächst in den Reaktor eingespeist und durch intensives Rühren mit der Katalysatorphase in Kontakt gebracht. Der Rohaldehyd sowie die Katalysatorphase werden anschließend in einem Abscheider durch Phasenseparation voneinander abgetrennt. Die Katalysatorphase wird nach einer Abkühlung ($\Delta H_R < 0$) wieder zurück in den Reaktor geführt, wobei die gewonnene Prozessenergie zur destillativen Weiterverarbeitung des Rohaldehyds eingesetzt wird. Einige der Prozessparameter sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6 Reaktionsbedingungen und Selektivitäten bei der Hydroformylierung von Propylen nach dem RC/RP-Verfahren [31].

Temperatur	120 °C
Druck	< 50 bar
$\epsilon_{\text{aq}}/\epsilon_{\text{org}}$	6
[P]/[Rh]	> 50
S (C4)	> 99 %
S (C4-Aldehyde)	99 %
n/iso-Verhältnis	93...97/7...3

Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der homogenen Reaktionsführung liegt bei dieser Reaktion auch darin, dass die Selektivität zum n-Aldehyd stärker begünstigt ist. Katalysator-Austrag in die organische Phase kann dabei durch die vernachlässigbare Löslichkeit von TPPTS in der organischen Phase minimiert werden.

Die Hydroformylierung von Propylen steht unter ständigem Preisdruck, vor allem durch Billigproduzenten aus den Schwellenländern. Daher ist man bemüht, die Aktivität des Katalysators durch bessere maßgeschneiderte Liganden zu optimieren. Derzeit sind zwar einige Liganden bekannt, mit deren Einsatz die Produktivität um ein Vielfaches gesteigert werden kann (s. Abbildung 5), allerdings sind die Kosten für die industrielle Synthese dieser Liganden nicht tragbar, obwohl sie in kleineren Mengen eingesetzt werden als vergleichsweise TPPTS.

**Abbildung 5**

Aktivität und Selektivität beim RC/RP-Verfahren als Funktion des Liganden [8].

Eine weitere Möglichkeit der Reaktionsführung in der wässrigen Mehrphasenkatalyse liegt darin, die Reaktion wie auch beim SHOP-Prozess zunächst in homogener Phase durchzuführen und die Produkte danach durch eine Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel von der Katalysatorphase abzutrennen. Die Extraktion kann dabei simultan während der Reaktion (in situ Extraktion) oder in einem nachgeschalteten Extraktor erfolgen (s. Abbildung 6).

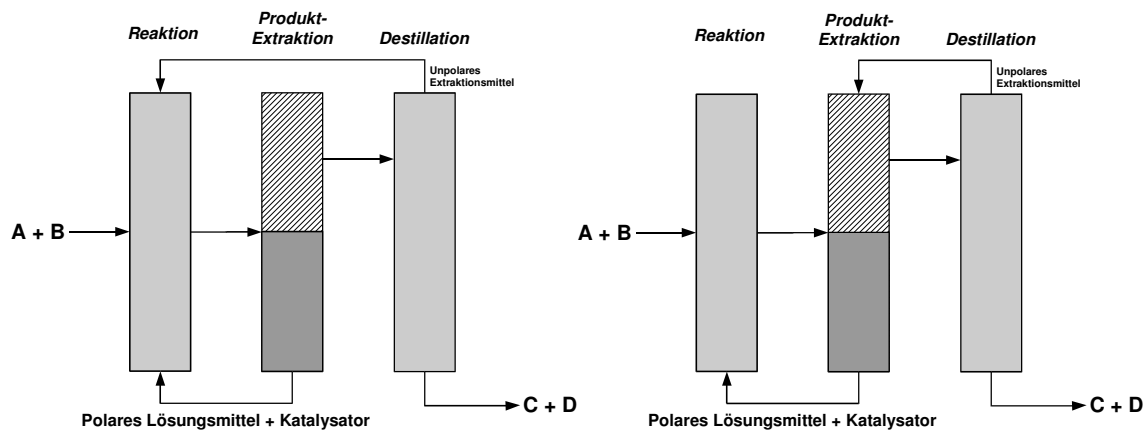
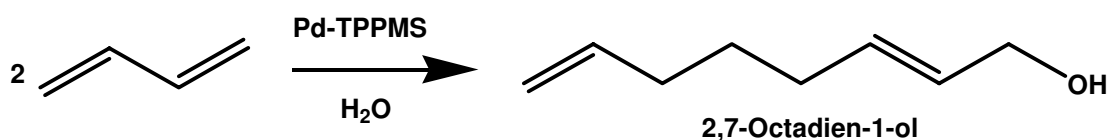


Abbildung 6 Produktabtrennung von der Katalysatorphase durch in situ Extraktion während der Reaktion (links) und in einen nachgeschalteten Extraktor (rechts) [33].

Das Verfahren ist wesentlich teurer als die oben dargestellten Methoden, da eine zusätzliche Rektifikationskolonne zur Wiedergewinnung des Extraktionsmittels benötigt wird.

Die in situ Extraktion wird in einem Verfahren zur Telomerisation von Butadien mit Ammoniak zur Herstellung von Octadienylaminen durchgeführt [38], was bis jetzt noch keine industrielle Reife erlangt hat. Führt man diese Reaktion homogen katalysiert ohne gleichzeitige Produktabtrennung durch, ist die Selektivität bezüglich des primären Amins sehr niedrig. Der Grund liegt darin, dass die Reaktion leicht zur Bildung von Folge-Aminierungsprodukten neigt, so dass auch sekundäre und tertiäre Amine gebildet werden [39]. Durch die in situ Extraktion der Primärprodukte aus der Katalysatorphase werden die Folgereaktionen unterdrückt und die Selektivität zum primären Amin dadurch stark erhöht.

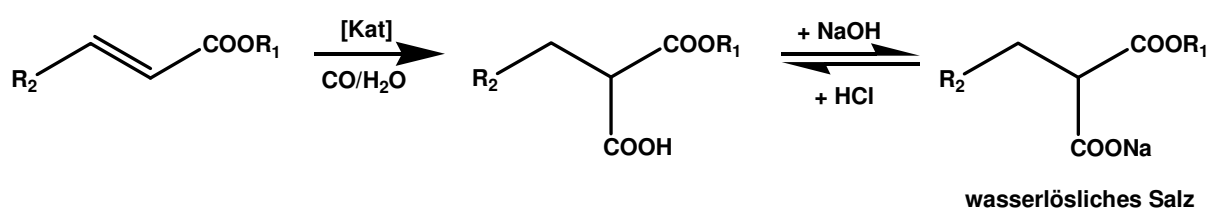
Die Reaktionsführung mit einer separaten Extraktionskolonne wird bei der Hydrodimerisierung von Butadien und Wasser nach dem Kuraray-Prozess angewandt (s. Schema 12). Als Katalysator wird dabei ein Pd-TPPMS-Komplex eingesetzt.



Schema 12 Hydrodimerisierung von Butadien zu 2,7-Octadien-1-ol nach dem Kuraray-Prozess [40].

Die Jahresproduktion von 2,7-Butadien-1-ol nach diesem Verfahren liegt bei 5000 t [40]. Diese werden meistens anschließend zu 1-Octanol weiterhydriert, die als Weichmacher in der Kunststoff-Industrie zur Anwendung kommen.

Die Produktphase kann von der Katalysatorphase auch durch eine chemische Behandlung mit Basen und Säuren abgetrennt werden (s. Abbildung 7). Als Fallbeispiel soll hierfür die Hydrocarboxylierung von ungesättigten Fettsäureestern erläutert werden (s. Schema 13).



Schema 13 Hydrocarboxylierung von ungesättigten Fettsäureestern.

Die Hydrocarboxylierung wird zunächst in einem unpolaren Lösungsmittel homogen katalysiert durchgeführt. Das Produkt der Reaktion ist ebenfalls unpolar und liegt zunächst in der Katalysatorphase vor. Zur Produktabtrennung wird daher das Reaktionsgemisch während oder nach der Reaktion mit einer wässrigen Base (NaOH-Lösung) behandelt, so dass sich das Na-Carboxylat bildet, welches aufgrund seiner Polarität nicht mehr in der Katalysatorphase löslich ist und in die wässrige Phase diffundiert. Diese wird durch eine Phasenseparation von der Katalysatorphase abgetrennt und danach in einem weiteren Reaktionsschritt mit einer Säure (HCl-Lösung) versetzt, damit das Na-Carboxylat wieder protoniert wird. Die dabei freigesetzte Carbonsäure scheidet sich dann von der wässrigen Phase als zweite Flüssigkeit ab und die Produktabtrennung von der wässrigen Salzlösung kann erneut mit Hilfe einer einfachen Phasenseparation durchgeführt werden. Ein wesentlicher Nachteil bei dieser Reaktionsführung ist die Bildung des Koppelproduktes (hier NaCl) in großen Mengen, so dass der ökologische Nutzen der Mehrphasen-Technologie nach diesem Verfahren in Frage gestellt wird.

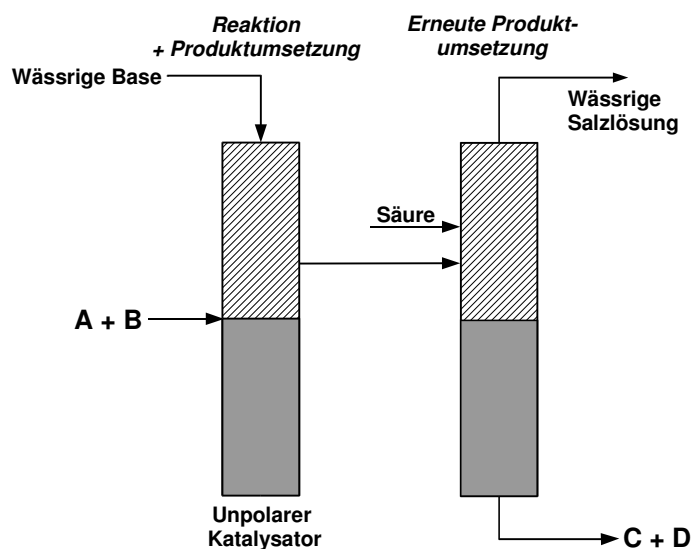


Abbildung 7 Produktabtrennung von der Katalysatorphase durch Behandlung mit wässrigen Basen und Säuren [33].

1.4. *Stand der Forschung*

Das Einsatzspektrum der wässrigen Mehrphasenkatalyse ist trotz einer Vielzahl von bereits synthetisierten wasserlöslichen Liganden auf eine limitierte Auswahl von Substanzen beschränkt, die eine ausreichende Löslichkeit in Wasser aufweisen. Die Hydroformylierung von Olefinen mit einer Kettenlänge ab 5 C-Atomen ist z.B. nach dem Ruhrchemie/Rhone-Poulenc Verfahren wirtschaftlich nicht mehr tragbar und muss über die klassische homogene Katalyse (Oxo-Prozess) durchgeführt werden (Produktion von Oxo-Produkten mit $n(C) \geq 8$: 1 Mio. t/a [41]). Um relativ unpolare Substanzen über die wässrige Mehrphasenkatalyse umzusetzen, sind die Bestrebungen in der Wissenschaftswelt allgemein so ausgerichtet, dass die Reaktion durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels, des Katalysators und der Reaktionsbedingungen in homogener Phase durchgeführt wird, während die Phasenseparation wiederum zweiphasig erfolgt. Somit würde man einer Stofftransportlimitierung, die von einer niedrigen Löslichkeit des Edukts in der Katalysatorphase herrührt, entgegenwirken. Da allerdings die meisten Verfahren wie das RC/RP-Verfahren unter einem enormen Kostendruck stehen, können zusätzliche Kosten durch Ausweitung des Prozesses (Lösungsmittelzusatz, Extraktion,...) kaum getragen werden. Dennoch sollen in den folgenden Kapiteln einige alternative Wege zur mehrphasigen Reaktionsführung kurz erläutert werden, die möglicherweise schon

Zweiphasenkatalyse. Bei der Hydroformylierung von Oleylalkohol, die mit Hilfe der klassischen Zweiphasenkatalyse wegen der Unlöslichkeit des Edukts in der wässrigen Phase nicht durchführbar ist, konnte mit einem SAP-Katalysator auf der Basis von $[\text{HRhCO}(\text{TPPTS})_3]$ ein Umsatz von 96,6% erreicht werden ($p = 5,08 \text{ MPa}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 5,5 \text{ h}$). Rh-Leaching in die organische Phase konnte dabei im Rahmen der Analysenempfindlichkeit nicht nachgewiesen werden. Dass die Reaktion wirklich an der Phasengrenzfläche abläuft, wurde dadurch begründet, dass Olefine verschiedener Kettenlänge unter denselben Reaktionsbedingungen mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit und ähnlichen Selektivitäten umgesetzt wurden. Einen weiteren Hinweis liefern die Selektivitäten bezüglich der linearen und verzweigten Aldehyde. Der Anteil von linearem Aldehyd ist bei den homogen katalysierten Reaktionen wesentlich kleiner als in der wässrigen Phase (75 % vs. 98% n-Aldehyd). In der SAP-Katalyse werden gewöhnlich Selektivitäten von etwa 85-88% erreicht, die genau zwischen diesen beiden Werten liegen, was darauf hindeutet, dass die Reaktion in einer teilweise organischen Umgebung statt finden muss [46]. Die Schichtdicke der polaren Phase auf dem Träger hat einen großen Einfluss nicht nur auf die Selektivität der Hydroformylierung (linear vs. verzweigt), sondern auch auf die Aktivität und Stabilität des Katalysators. Je nach Wasserbeladung werden dabei drei verschiedene Umgebungen bei der SAP-Katalyse diskutiert [42, 43] (s. Abbildung 9).

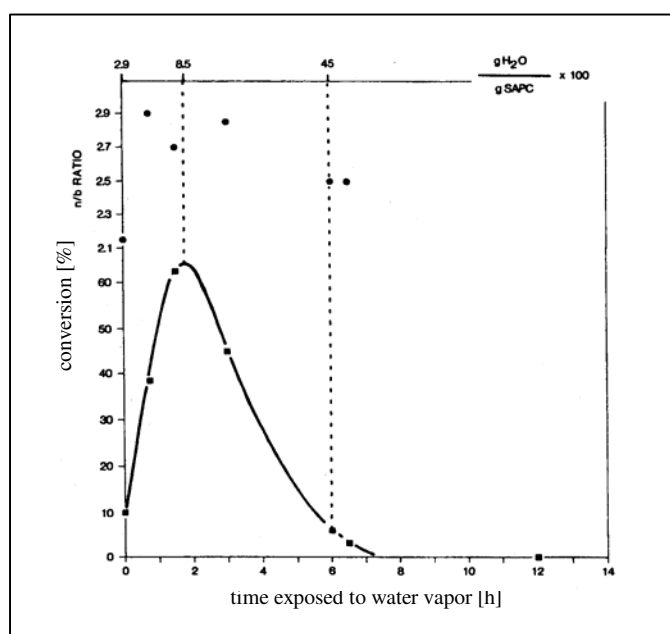


Abbildung 9 Aktivität als Funktion des Wasser-Beladung (hier dargestellt als Dauer der nachträglichen Wasserdampf-Behandlung) in der SAP-Katalyse [43].

Bei geringem Wassergehalt wird der Rh-Komplex fest an der Oberfläche adsorbiert und der Katalysator besitzt eine hohe Stabilität. Wie durch NMR bestätigt werden konnte, ist die Beweglichkeit des Komplexes in diesem Zustand stark eingeschränkt. Es ist anzunehmen, dass daraus die geringe Aktivität resultiert. Bei einem mittleren Wassergehalt von 4-12 Ma% ist die Stabilität des Komplexes immer noch ausreichend und die katalytische Aktivität erreicht ihr Maximum. Arhancet *et al.* führten dies auf die größere Beweglichkeit der Komplexe zurück. Bei einer hohen Wasserbeladung von über 20 Ma% verliert der SAP- Katalysator seine Aktivität und Stabilität und erreicht das Verhalten der Katalysatorphase in der klassischen Zweiphasenkatalyse.

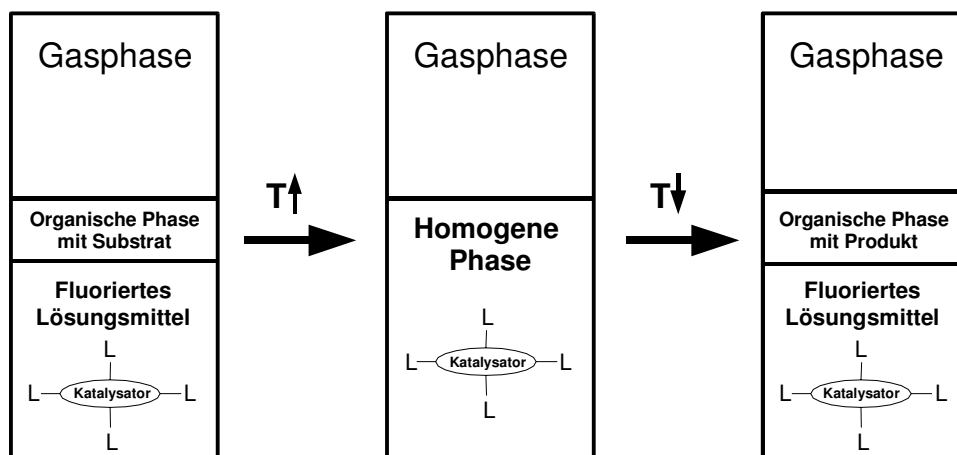
Die regioselektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden gelingt auch mit SAP-Katalysatoren auf der Basis von Ru(II)-TPPTS-Komplexen, wie auch aus eigenen Arbeiten hervorgeht [45, 47]. Allerdings weisen die SAP-Katalysatoren eine rasche Abnahme in ihrer katalytischen Aktivität auf, was auf eine sukzessive Adsorption der Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt wird. Der Einsatz von polaren Lösungsmitteln wie Methanol verhindert zwar die irreversible Adsorption der Reaktanden auf dem Träger, führen aber ihrerseits ebenfalls zu einer Deaktivierung des Katalysators infolge von Ru- und Wasser-Verlust in die organische Phase. Horváth *et al.* [48] untersuchten das Rh-Leaching bei der kontinuierlich geführten Hydroformylierung in einem Trickle-Bed Reaktor. Anhand von Elementaranalysen der organischen Phase konnte zwar kein Rh-Leaching nachgewiesen werden, dennoch beobachtete man einen Rückgang der Katalysator-Aktivität, welches mit dem Verlust des Wasseranteils auf dem Träger korreliert wurde. Aufgrund dieser ernüchternden Ergebnisse bezüglich der Langzeitstabilität der SAP-Katalysatoren war ihrer Anwendung in der industriellen Chemie lange Zeit Grenzen geboten. Neuere Arbeiten von Delmas *et al.* [46] zeigen allerdings, dass die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Wassergehalt für jeden Träger neu abgestimmt werden muss und bei Einsatz von SiO₂-Trägern mit sehr kleinen Poren die Stabilität und Aktivität der Katalysatoren über einen weiten Bereich bezüglich des Wassergehalts konstant bleibt (19...44 Ma%). In nachfolgenden Arbeiten konnten diese Träger von Delmas und seinen Mitarbeitern auch erfolgreich zur Untersuchung der Kinetik bei der Hydroformylierung von 1-Octen und Linalool mit $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_2(\text{TPPTS})_2]$ eingesetzt werden [49].

Die SAP-Katalysatoren sind nicht nur auf Wasser als polare Katalysatorphase angewiesen. Es können auch andere polare und aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden, wie durch Arbeiten von Davis *et al.* [50] für die stereoselektive Hydrierung von Dehydronaproxen zu Naproxen auf der Basis von Ru(II)-BINAP gezeigt wurde (Schema 2). Im Gegensatz zur homogenen Reaktionsführung ($S > 95\%ee$) konnte man mit SAP-Katalysatoren zunächst nur eine Stereoselektivität von 70%ee erzielen [51]. Allerdings wurde diese durch den Einsatz von Ethylenglykol statt Wasser als polares Lösungsmittel bis auf einen Wert von 96%ee erhöht [50].

1.4.2. Fluorierte Phasen

Fluorierte Phasen statt Wasser als Lösungsmittel für den Katalysator bringen viele Vorteile mit sich und bieten daher eine attraktive Alternative [52]. Perfluorierte Lösungsmittel (Alkane, Dialkylether, Trialkylamine) sind sehr unpolar und weisen auch keine intermolekularen Wechselwirkungen auf. Daher ist die Löslichkeit von Gasen und vor allem Sauerstoff in diesen Lösungsmitteln sehr groß. Ein besonderes Merkmal ist auch, dass sie kaum mit organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Aceton oder Alkoholen mischbar sind. Daher eignen sie sich gut als Katalysatorphase in der Zweiphasenkatalyse. Die Löslichkeit des Katalysators wird dabei durch Anbindung von fluorierten Kohlenwasserstoffresten meist an Phosphan-Liganden gewährleistet. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Abstand zwischen den fluorierten Resten und dem P-Atom so groß ist, dass der elektronenziehende Effekt der F-Atome vernachlässigt werden kann und die Reaktivität des Katalysators nicht beeinträchtigt wird. Wie in der wässrigen Mehrphasenkatalyse findet die Reaktion entweder an der Phasengrenzfläche zwischen der fluorierten und organischen Phase oder im Kern der fluorierten Phase statt, wenn die Substrate eine ausreichende Löslichkeit darin aufweisen. Bei ausreichender Temperaturerhöhung können sich die beiden Phasen zudem vermischen. Dieses Verhalten ist reversibel, so dass die Reaktion dabei im einphasigen Medium durchgeführt werden kann. Durch anschließendes Abkühlen separieren sich die beiden Phasen wieder und die Katalysatorphase kann ohne weitere Aufarbeitung erneut eingesetzt werden (Abbildung 10). Auf den Einsatz von fluorierten Lösungsmitteln kann auch gänzlich verzichtet werden, wenn bei Raumtemperatur feste fluorierte Katalysatoren eingesetzt werden. Diese lösen sich bei Temperaturerhöhung in der organischen Phase auf, worin sich das Substrat

befindet, und die Reaktion findet wiederum einphasig ohne Stofftransportlimitierung statt. Durch Absenkung der Temperatur scheidet sich der Katalysator als fester Rückstand wieder ab.



L: Ligand mit fluorierten Kohlenwasserstoff-Resten

Abbildung 10 Reaktion in homogener Phase und Katalysator-Abtrennung im Zweiphasensystem mit Hilfe von fluorierten Phasen und Fluoralkyl-modifizierten Liganden [52].

Die Zweiphasenkatalyse mit einer fluorierten Phase eignet sich besonders gut zur Umsetzung von stark unpolaren Substanzen, wobei die Produkte eine erhöhte Polarität aufweisen und damit auch eine niedrigere Löslichkeit in der fluorierten Phase. Die Hydroformylierung von langkettigen Olefinen ist hierfür ein sehr gutes Beispiel. Ein Rh(I)-Komplex mit dem fluorierten P-Ligand $\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]$ wurde für die Hydroformylierung von 1-Decen in Perfluormethylcyclohexan bei 100 °C und 10 bar Synthesegasdruck mit Erfolg eingesetzt [53]. Die Reaktionsgeschwindigkeit war dabei um den Faktor 10 geringer als in homogener Lösung mit dem unmodifizierten TPP-Liganden, wobei die Selektivität bezüglich des n/iso-Verhältnisses konstant blieb (3:1). Der Umsatz betrug nach 11 h 90%. Während neun Reaktionszyklen mit der gleichen fluorierten Phase wurde ein Verlust an Rhodium von nur 1 ppm pro mol Aldehyd beobachtet [54].

1.4.3. Ionische Flüssigkeiten (IL)

Ionische Flüssigkeiten wurden vor mehreren Jahren entwickelt, als man auf der Suche nach einem idealen Elektrolyt für Batterien war. Mittlerweile stellen sie eine neue Klasse an Lösungsmitteln für die organische Synthese und für katalytische Zwecke dar. Im Wesentlichen bestehen Ionische Flüssigkeiten aus einem positiv

geladenen organischen Molekül zusammen mit einem organischen oder anorganischen Anion. Weit verbreitete Vertreter dieser Substanzklasse sind die N,N'-Dialkylimidazolium-Kationen (z.B. 1-Butyl-3-methylimidazolium [BMIM]). Ionische Flüssigkeiten sind alle unzersetzt schmelzbar bei Temperaturen unterhalb 100 °C und besitzen keinen Dampfdruck. Daher sind sie unter diesen Aspekten sehr umweltverträglich. Ihre physikalischen Eigenschaften wie Viskosität, Dichte, Schmelzpunkt und Polarität können über einen weiten Bereich kontrolliert gesteuert werden (Designer solvents), was sie zu einer interessanten Alternative gegenüber Wasser für die Mehrphasenkatalyse macht. Die Aktivität von Komplex-Katalysatoren ist in ionischen Flüssigkeiten meistens höher als in wässrigen Medien. Dies liegt daran, dass die Nucleophilie der Anionen niedriger als die von Wasser ist, d.h. sie konkurrieren nicht mit den Substrat-Molekülen um freie Koordinationsplätze am Komplex. Wie schon angedeutet, kann die Polarität der ionischen Flüssigkeit auf die Substrate angepasst werden. Will man zum Beispiel relativ unpolare Substrate umsetzen, kann man ionische Flüssigkeiten mit längeren Alkylketten einsetzen, um die Polarität der Katalysatorphase zu erniedrigen und die Löslichkeit des Substrats zu erhöhen.

Die Dimerisierungsreaktion von 1-Buten wurde von Wasserscheid *et al.* [55] in der Zweiphasenkatalyse mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorphase untersucht. Als Katalysator wurde dabei der (cod)Ni(hfacac)-Komplex eingesetzt. Dieser deaktiviert rasch in Anwesenheit von Wasser oder Butandiol, so dass die klassische Zweiphasenkatalyse mit Wasser nicht anwendbar ist. Verschiedene ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Chloroaluminat-Anionen wurden auf ihr Potential hin überprüft, wobei sich als beste Variante mit schwachen organischen Basen (Pyrol, N-Methyl-2-Pyrrolidon) gepufferte ionische Flüssigkeiten erwiesen. Führt man die Reaktion in Toluol durch, erreicht man bei einer Temperatur von 90 °C eine TOF von 8 min⁻¹ bei einer Dimer-Selektivität von 85% (75% unverzweigt). In ionischen Flüssigkeiten erreicht man weitaus höhere TOFs (21 min⁻¹ bereits bei 25 °C), wobei auch die Selektivität zum Dimer mit 98% wesentlich besser ist (64% unverzweigt). Die verbesserte Selektivität rührt daher, dass das Dimer in der ionischen Flüssigkeit kaum löslich ist und wieder in die organische Phase zurück diffundiert bevor es weiter zum Trimer reagiert. In einem kontinuierlich geführten Loop-Reaktor konnten später die Ergebnisse aus dem Batch-Reaktor bezüglich Aktivität und Selektivität über eine Zeitdauer von 3h reproduzierbar wiedergegeben werden.

Aus ökonomischen und möglichen toxischen Gründen ist der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Katalysatorphase nach dem Prinzip der Zweiphasenkatalyse im industriellen Maßstab allerdings zweifelhaft. Daher ist man bemüht, die Menge an Ionischer Flüssigkeit so gering wie möglich zu halten. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Immobilisierung der Katalysatorphase auf einem festen Träger nach dem Muster der SAP-Katalyse. Von ExxonMobil wurde kürzlich eine Methode vorgestellt, eine Ionische Flüssigkeit auf einem SiO_2 -Träger zu immobilisieren [56]. [BMIM][PF₆] wird dabei zunächst als Monolage kovalent an die Silanol-Gruppen des Trägers gebunden. Durch physikalische Adsorption der Ionischen Flüssigkeit an diese Monolage resultiert eine Mikroschicht, in der ein Komplex gelöst wird und darin frei beweglich ist. Diese Supported Ionic Liquid-Katalysatoren (SILC) auf der Basis von Rh(I)-TPPTS beziehungsweise Rh(I)-TPPTI (BMIM als Kation) wurden anschließend zur Hydroformylierung von 1-Hexen eingesetzt. Begünstigt durch die Vergrößerung der spezifischen Austauschfläche und durch die Verschiebung des Reaktionsortes an die Phasengrenzfläche wurden Turn-Over-Frequencies erzielt ($56 \dots 65 \text{ min}^{-1}$), die schneller waren als in der Zweiphasenkatalyse mit der Ionischen Flüssigkeit als Katalysatorphase ($22 \dots 23 \text{ min}^{-1}$), aber langsamer als in der homogen katalysierten Reaktion (400 min^{-1}). Allerdings wurde dabei ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Katalysators in die organische Phase ausgetragen, was mit der Löslichkeit der Ionischen Flüssigkeit in der organischen Phase korreliert.

1.4.4. Katalyse im überkritischen CO_2 (sc CO_2)

Überkritische Gase ($T > T_C$; $p > p_C$) verhalten sich einerseits wie Gase mit einer vernachlässigbar kleinen Oberflächenspannung und vermischen sich sehr gut mit anderen Gasen, andererseits können sie auch als Lösungsmittel für Flüssigkeiten sowie Feststoffe eingesetzt werden. In der Mehrphasenkatalyse wird meistens CO_2 als Lösungsmittel (sc CO_2) eingesetzt, da dessen kritischer Zustand bereits bei relativ milden Bedingungen erreicht wird ($T_C = 31,1^\circ\text{C}$; $p_C = 73,8 \text{ bar}$) und der Umgang mit CO_2 aus sicherheitstechnischen Gründen weitgehend unproblematisch ist. Die physikalischen Eigenschaften von CO_2 können dabei in einem weiten Bereich über den Druck und die Temperatur gesteuert werden, was es zu einer weiteren eleganten Alternative als Lösungsmittel, in der Regel für die Substratphase, macht [57]. Die Reaktion wird oft semi-kontinuierlich durchgeführt, wobei der Katalysator meistens in

einem mit CO_2 nicht mischbaren Lösungsmittel (z.B. Ionische Flüssigkeiten, Polyethylenglykole) als stationäre Phase im Reaktor vorliegt (Abbildung 11).

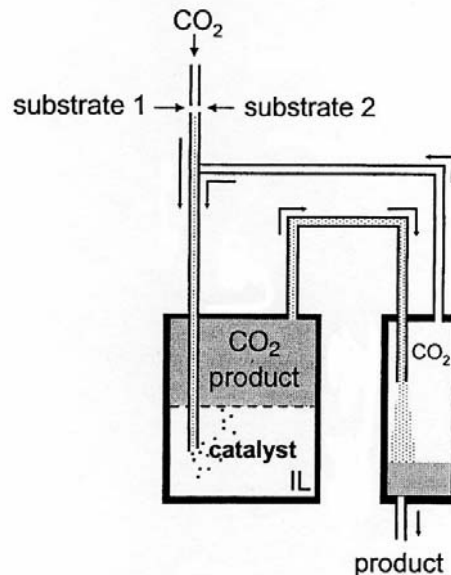
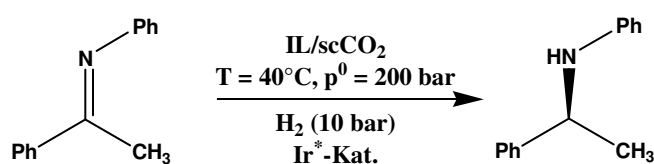


Abbildung 11 Typische Reaktionsführung bei Einsatz der scCO_2 -Phase als mobile Phase und eines mit der CO_2 -Phase nicht mischbaren Lösungsmittels als stationäre Katalysator-Phase (hier IL: Ionische Flüssigkeit) [58].

Die Edukte (mobile Phase) werden kontinuierlich – gelöst in scCO_2 – in den Reaktor eingespeist und werden am Katalysator umgesetzt. In der Regel sind die Produkte ebenfalls in scCO_2 löslich und können kontinuierlich aus dem Reaktor wieder herausgetragen werden. Durch Entspannen der scCO_2 -Phase werden die Produkte anschließend leicht von der mobilen Phase wieder abgetrennt. Metall-Komplexe lösen sich in der scCO_2 -Phase kaum, so dass Leaching-Probleme nicht auftreten. Da sich die scCO_2 -Phase intensiv mit der Katalysatorphase vermischt, resultieren hohe Stofftransportgeschwindigkeiten und damit sehr gute Raum-Zeit-Ausbeuten. Ein besonderer Vorteil ist auch, dass ein typisches G/L/L-Mehrphasensystem auf ein L/ scCO_2 -System reduziert wird, da die Gaskomponente und das Substrat gleichzeitig in der scCO_2 -Phase quantitativ löslich sind. Das Lösungsmittel für den Katalysator muss ganz besonderen Ansprüchen genügen. Die Löslichkeit des Komplexes muss darin wesentlich größer sein als in der CO_2 -Phase. Damit keine Quervermischungseffekte auftreten, darf das Lösungsmittel keinen oder nur geringen Dampfdruck aufweisen. Diese Eigenschaften werden von Ionischen Flüssigkeiten erfüllt. Von Vorteil ist hierbei auch, dass CO_2 eine sehr hohe Affinität gegenüber Ionischen Flüssigkeiten besitzt. Die CO_2 -Konzentration und somit auch die

Konzentration der Edukte sind daher in der stationären Phase sehr hoch, während die Produkte gleichzeitig mit der mobilen Phase ausgetragen werden. Chirale Ru(II)-Komplexe mit BINAP-Liganden wurden, gelöst in Ionischen Flüssigkeiten, für die enantioselektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Säuren eingesetzt [59]. Die stationäre Phase konnte dabei mehrfach ohne Aktivitäts- und Selektivitätsverlust eingesetzt werden. Von Leitner *et al.* wurde im Rahmen des BMBF-Leuchtturmprojektes „Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse“ die enantioselektive Hydrierung von Iminen in IL/scCO₂-Systemen untersucht [60]. Als Katalysatoren kamen dabei verschiedene Ir-Komplexe zum Einsatz.



Schema 14 Enantioselektive Hydrierung von Iminen im Zweiphasensystem IL/scCO₂ [60].

Anhand dieser Modellreaktion wurde in detaillierten Untersuchungen ein optimiertes Batch-Verfahren zum Katalysator-Recycling im Zweiphasensystem aus Ionischer Flüssigkeit und scCO₂ entwickelt. In sieben aufeinander folgenden Zyklen wurden dabei nahezu identische Ergebnisse erhalten ($\text{TON}_{\text{gesamt}} = 3600$). Weiterhin wurde das Löslichkeitsverhalten von H₂ in Ionischen Flüssigkeiten bei Anwesenheit von scCO₂ untersucht, das deutlich vom Henry'schen Gesetz abweicht. Die Löslichkeit von H₂ in Ionischen Flüssigkeiten ist zwar sehr gering, nimmt aber bei konstantem Partialdruck von H₂ und steigendem Partialdruck von CO₂ exponentiell zu, wie aus ¹H-NMR Untersuchungen hervorgeht. Dies ist wahrscheinlich eine sehr wichtige Ursache für hohe Reaktionsgeschwindigkeiten in Ionischen Flüssigkeiten in Zusammenhang mit scCO₂.

Ein weiteres Lösungsmittel für die stationäre Phase stellen Polyethylenglykole (PEG) dar, die ebenfalls keinen Dampfdruck aufweisen. Molekulargewichte sollten dabei vorzugsweise über 1500 liegen, da unterhalb dieses Wertes emulsionsartige Mischungen mit der scCO₂-Phase gebildet und signifikante Anteile von PEG zusammen mit der mobilen Phase ausgetragen werden. Diese sind bei Raumtemperatur fest, schmelzen allerdings bei einem CO₂-Druck oberhalb des kritischen Wertes. Als Modellreaktion wurde die Hydrierung von Styrol mit dem Wilkinson-Katalysator [RhCl(PPP)₃] im Lösungsmittel-System PEG₁₅₀₀/scCO₂ im

Batch-Betrieb untersucht. Auch nach mehrmaligen Recycling-Versuchen konnte kein Aktivitätsverlust beobachtet werden, was dafür spricht, dass der Katalysator quantitativ in der PEG-Phase immobilisiert werden kann. Der Austrag von PEG₁₅₀₀ betrug nach vier Versuchen nur 0,1 Ma% [58].

Neben dem praktisch nicht vorhandenen Dampfdruck, sollte die stationäre Phase auch eine hohe Polarität besitzen, damit keine Quervermischungseffekte mit der scCO₂-Phase auftreten. Daher eignet sich auch Wasser als Lösungsmittel für homogene Katalysatoren. Zwar besitzt Wasser bei Reaktionsbedingungen einen gewissen Dampfdruck und ist damit in der CO₂-Phase zu einem geringen Anteil auch löslich, aber der Vorteil bei dieser Reaktionsführung liegt in der sehr hohen Löslichkeit von CO₂ in Wasser. Dies begünstigt die Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber der klassischen wässrigen Mehrphasenkatalyse, was am Beispiel der selektiven Hydrierung von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol gezeigt werden konnte [61]. Durch den Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen (S) konnte die Rh(I) katalysierte Hydrierung von Styrol sogar noch weiter beschleunigt werden [62] (Tabelle 7).

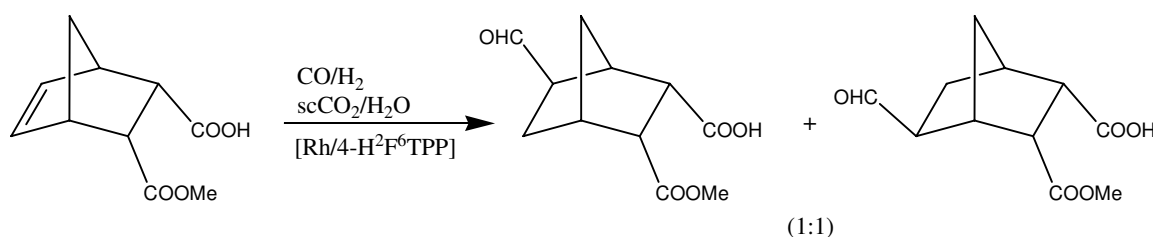
Tabelle 7 TOF bei der Styrol-Hydrierung in verschiedenen Lösungsmittel-Kombinationen [62].

Lösungsmittel-System	TOF [h ⁻¹]
H ₂ O/Toluol	4
H ₂ O/scCO ₂	26
H ₂ O/scCO ₂ /S	150

Bei Einsatz von Wasser als stationäre Phase muss allerdings berücksichtigt werden, dass der pH-Wert durch das gelöste CO₂ stark abnimmt (pH = 3...3,5). Hat dieser Effekt einen negativen Einfluss auf die Reaktionsführung, wie bei der Ru(II)-TPPTS katalysierten Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden, muss mit Pufferlösungen gearbeitet werden.

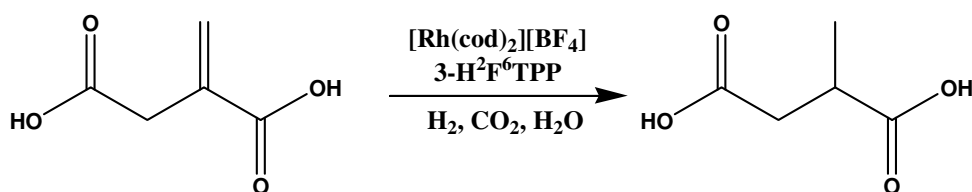
Sollen sehr polare Edukte wie Carbonsäuren oder Kohlenhydrate umgesetzt werden, muss das Lösungsmittel-System H₂O/scCO₂ invertiert werden, da polare Substrate nur schlecht in der CO₂-Phase löslich sind. Die Edukte werden dann in der wässrigen Phase gelöst, während die Löslichkeit der Komplexe in der CO₂-Phase durch Liganden-Modifizierung z.B. durch fluoridierte Alkylreste erreicht wird (s. Kap. 1.4.2). Die Reaktionsführung erleichtert sich dadurch wesentlich, da zur Abtrennung der Produktphase das System nicht mehr entspannt werden muss, sondern direkt aus

dem Reaktor entnommen werden kann, was sich auch im Hinblick auf die Prozesskosten als günstig erweist. So konnte die Hydroformylierung einer bicyclischen Carbonsäure mit einem fluorierten CO_2 -philen Rh(I)-Katalysator in einem invertierten Lösungsmittel-System erfolgreich durchgeführt werden (s. Schema 15).



Schema 15 Beispiel für eine Hydroformylierung im invertierten Lösungsmittel-System $\text{H}_2\text{O}/\text{scCO}_2$ [58].

Während des Rührvorgangs entstand dabei eine emulsionsartige Mischung, die sich sehr schnell wieder auftrennt, sobald der Rührer ausgeschaltet wird. Die Produktphase wurde nach der Reaktion am Boden über ein Ventil entnommen, wobei die CO_2 -Phase zusammen mit dem Katalysator im Reaktor zurückblieb [63]. Leitner *et al.* untersuchten weiterhin die Hydrierung von Itaconsäure unter Verwendung eines Phosphan-modifizierten Rh-Katalysators im invertierten Lösungsmittel-System und konnten dabei gute Umsätze und Recyclisierbarkeiten des Katalysators erhalten (Schema 16) [64].

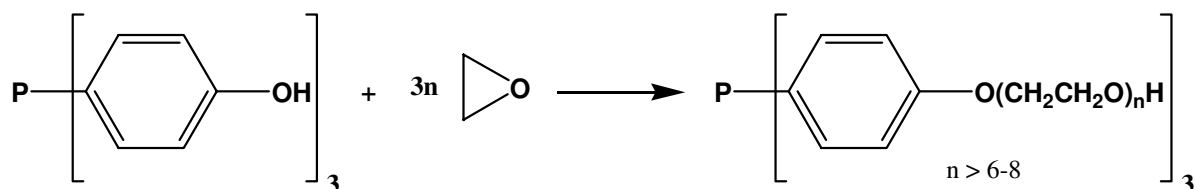


Schema 16 Hydrierung von Itaconsäure im invertierten Lösungsmittel-System $\text{H}_2\text{O}/\text{scCO}_2$ [64].

1.4.5. Thermoregulierte Phasentransfer - Katalyse

Eine weitere Methode, die es erlaubt, die Reaktion einphasig durchzuführen während die Phasenseparation zweiphasig erfolgt, ist der Einsatz von thermoreversiblen Katalysatoren. Diese Katalysatorsysteme, die zunächst in wässriger Lösung vorliegen, besitzen die Eigenschaft, bei erhöhter Temperatur ($T > \text{CP}$: Cloud Point) in

die organische Phase zu diffundieren. Bei Absenkung der Temperatur ($T < CP$) diffundieren sie wieder in die wässrige Phase zurück. Ein typisches strukturelles Merkmal dieser Katalysatoren sind Polyethylenglykol-Ketten, die an Phosphan-Liganden gebunden werden (Schema 17).



Schema 17 PEG-Modifizierung eines Triphenolphosphan-Liganden [41,65].

Da die Thermoreversibilität durch die Liganden eingeführt wird und nicht durch teure fluorierte Lösungsmittel in großen Mengen, ist diese Methode sehr viel versprechend, was den industriellen Einsatz in naher Zukunft betrifft. Die Reversibilität der Lösungseigenschaften rührt daher, dass bei hohen Temperaturen ($T > CP$) Wasserstoff-Brückenbindungen mit den Wasser-Molekülen reversibel aufgebrochen werden (Abbildung 12).

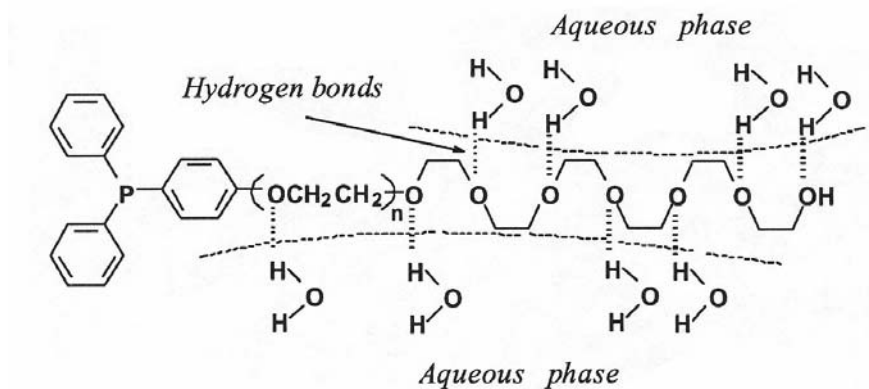


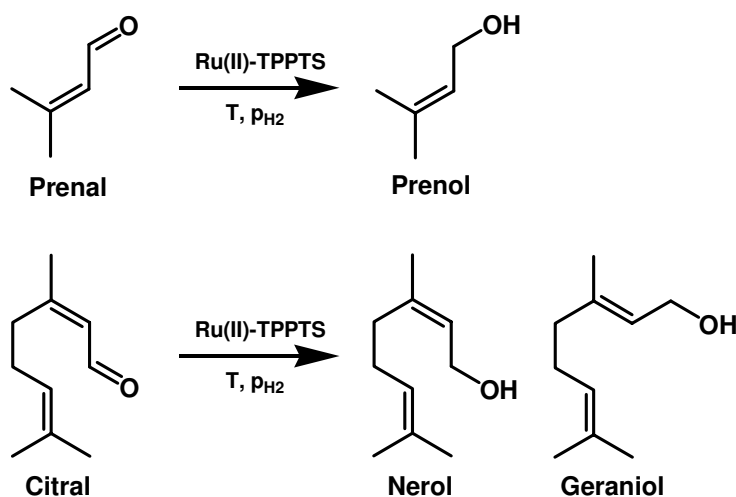
Abbildung 12 Solvatisierung von PEG-Ketten über Wasserstoff-Brückenbindungen [65].

PEG modifizierte Rh(I)-Hydroxytriphenylphosphan-Katalysatoren wurden von Jin *et al.* [65] in der Mehrphasenkatalyse zur Hydroformylierung von 1-Hexen eingesetzt. Dabei wurde eine durchschnittliche TOF von 182 h^{-1} erreicht. Das Katalysatorsystem konnte über vier Zyklen mit vergleichbarer Produktivität eingesetzt werden (Rh-Leaching: 1,5-2 Ma%). Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Cloud Point wie erwartet mit wachsender PEG-Kettenlänge steigt.

2. Aufgabenstellung

2.1. Das Modell-Reaktionssystem

Die Motivation der vorliegenden Dissertation liegt darin, ein besseres Verständnis der reaktionstechnischen Aspekte in der wässrigen Mehrphasenkatalyse zu erreichen (s. 2.3). Als ein Teilprojekt des BMBF-Leuchtturmprojektes „Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse - smart solvents / smart ligands“ stand das Projekt auch in einem engen Gedanken- und Ideenaustausch mit den Projektpartnern, die sich hauptsächlich mit innovativen Synthese- und Trenn-Technologien in der Mehrphasenkatalyse beschäftigten (s. 1.4). Die regioselektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden zu den ungesättigten Alkoholen wird dabei in der vorliegenden Arbeit als Modellreaktion untersucht, die auch in der Industrie eine bedeutende Rolle spielt (s. 1.2). Eine sehr gute katalytische Aktivität und Selektivität zum ungesättigten Alkohol kann man dabei in der wässrigen Mehrphasenkatalyse mit einem wasserlöslichen Ru(II)-TPPTS-Komplex-Katalysator erreichen. Die Reaktion wird mehrphasig durchgeführt, wobei das Edukt zunächst in einem organischen, mit der wässrigen Phase nicht mischbaren Lösungsmittel vorliegt und somit räumlich vom Katalysator getrennt ist. Wegen der hohen Polaritäts- und Dichteunterschiede wird als organisches Lösungsmittel bevorzugt n-Hexan oder Toluol eingesetzt. Durch eine geeignete Auswahl des pH-Wertes der wässrigen Phase und des [Ru]:[P]-Verhältnisses können mit diesem Katalysator in Abhängigkeit vom Edukt Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol von bis zu 100 % erreicht werden.



Schema 18 Regioselektive Hydrierung von Prenal und Citral.

Im Vordergrund steht dabei vor allem die Untersuchung der Hydrierung von Prenal und Citral (s. Schema 18), obwohl auch der Einfluss des Substitutionsgrades am C3-Atom durch die Untersuchung weiterer ungesättigter Aldehyde als zusätzlicher Aspekt beleuchtet werden soll.

Sowohl Prenal als auch Citral gehören zwar derselben Substanzklasse an, unterscheiden sich jedoch in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander im Wesentlichen durch ihre Wasser-Löslichkeit. Während die Wasser-Löslichkeit von Prenal 110 g L^{-1} [66] beträgt, liegt dieser Wert bezüglich Citral nur bei $1,0 \text{ g L}^{-1}$ [67]. Da die Reaktion im Kern der wässrigen Phase oder in der wässrigen Grenzschicht stattfindet, liefert die Wasser-Löslichkeit des Substrats einen ersten Hinweis, ob die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport oder durch die Kinetik limitiert ist.

2.2. Reaktionsführung

Die kinetischen Untersuchungen sollen sowohl im Batch-Reaktor als auch kontinuierlich in einem Rohrreaktor durchgeführt werden. Der Ru(II)-TPPTS-Komplex-Katalysator wird in situ aus dem Precursor RuCl_3 und TPPTS in wässriger Phase bei erhöhtem Wasserstoff-Partialdruck sowie erhöhter Reaktionstemperatur gebildet und muss nicht vorher synthetisiert werden. Die Generierung der katalytisch aktiven Spezies umfasst eine komplexe Redoxchemie und wurde bereits in der Literatur eingehend diskutiert (s. hierzu auch Kapitel 1.2) [30,32,99]. Dabei spielt der pH-Wert der wässrigen Lösung sowie das Verhältnis von Ru zu TPPTS eine wichtige Rolle bezüglich der chemischen Natur des Komplexes und der Selektivität der Hydrierungsreaktion. Versuche in einem Batch-Reaktor sollen zunächst Aufschluss darüber geben, ob und wie schnell der Katalysator unter Reaktionsbedingungen gebildet wird. Die Bildung des Katalysators kann dabei über ^{31}P -NMR nachgewiesen werden. Zeitlich aufgelöste UV-VIS Spektren können über die Kinetik der Katalysatorgenerierung eine Aussage treffen. Die ersten kinetischen Untersuchungen sollen dann dazu dienen, den pH-Wert der wässrigen Phase sowie das $[\text{Ru}]:[\text{P}]$ -Verhältnis bezüglich Aktivität und Selektivität der Reaktion zu optimieren. Anschließend soll auch der Einfluss des Substitutionsgrades am C3-Atom auf die Aktivität und Selektivität der Reaktion ermittelt werden. Eine besondere Rolle spielt dabei das Acrolein, das sich bezüglich der Selektivität überraschenderweise anders

verhält als die höheren Homologen dieser Substanzklasse. Schließlich soll die Kinetik der Prenal- sowie der Citral-Hydrierung untersucht werden. Da man hier ein Reaktionssystem bestehend aus komplexen Stofftransport und Reaktionsschritten vorliegen hat, muss man im Rahmen von Voruntersuchungen die Geschwindigkeit des Stofftransports nicht nur an der G/L (Gas/Flüssig)-, sondern auch an der L/L (Flüssig/Flüssig)-Phasengrenzfläche mit der intrinsischen Kinetik vergleichen. Hier kann man sich sowohl experimenteller Methoden als auch theoretischer Berechnungsmöglichkeiten bedienen. Zur kinetischen Untersuchung des vorliegenden Reaktionssystems müssen zunächst eine Reihe von Daten bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (p_{H_2} , T_R) und Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ([Aldehyd], [Ru]) erfasst werden. Diese müssen dann mit Hilfe einer geeigneten Computer-Software an ein Modell angepasst werden.

Im Rahmen der Dissertationsarbeit soll auch ein Rohrreaktor mit externer Kreislauflführung konzipiert und aufgebaut werden, der es erlaubt, wässrige oder nicht wässrige G/L/L-Mehrphasenreaktionen kontinuierlich durchzuführen. Dieser soll ein genaueres Verständnis wesentlicher reaktionstechnischer Aspekte in der Mehrphasenkatalyse liefern (s. Abbildung 13), die für eine technische Anwendung im kontinuierlichen Betrieb bedeutsam sind.

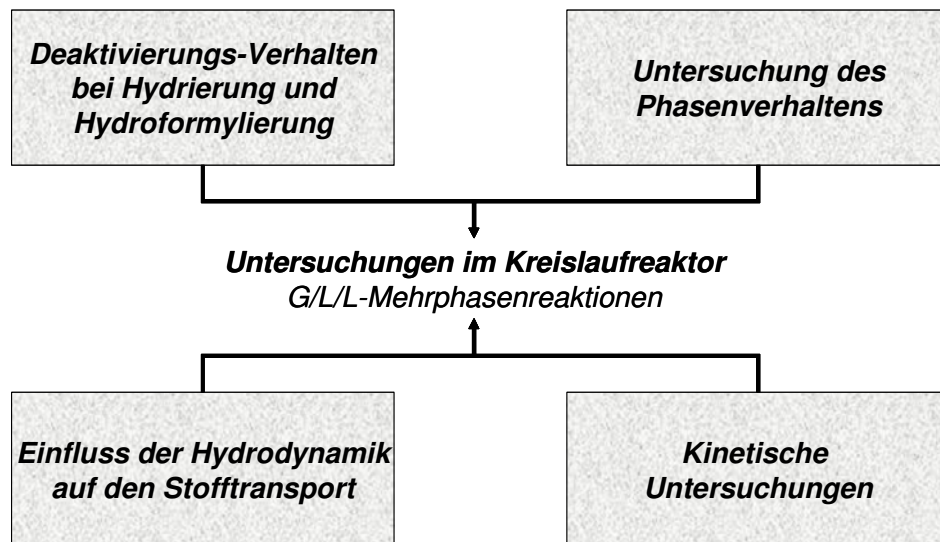


Abbildung 13 Zu untersuchende reaktionstechnische Aspekte im Kreislaufreaktor.

Dabei steht zunächst die technische Realisierbarkeit des Vorhabens im Vordergrund, da die Steuerung und Kontrolle eines mehrphasigen Reaktionssystems deutlich komplexer ist als die Reaktionsführung in einem homogenen System. Dafür ist das

Konzept sehr industrienah und ein Scale-up gestaltet sich einfacher als mit einem Batch-Reaktor. Der Kreislaufreaktor soll im Wesentlichen aus den zwei Basiseinheiten Reaktor und Phasenseparator aufgebaut werden, der bei erhöhtem Druck sowie erhöhter Reaktionstemperatur betrieben werden kann. Die Katalysatorphase soll dabei ständig im Kreislauf gepumpt werden, während die organische Phase kontinuierlich in den Reaktor dosiert und ausgeschleust wird. Damit das G/L/L-Mehrphasensystem effektiv im Reaktor durchmischt wird, sollen statische Mischer definierter Geometrie eingesetzt werden. Dadurch, dass der Reaktor über einen längeren Zeitraum betrieben werden kann ohne dass die Katalysatorphase der Luft ausgesetzt wird, kann damit auch das Deaktivierungs-Verhalten des Katalysators ohne den Einfluss äußerer Faktoren besser untersucht werden. So soll zunächst die Langzeit-Stabilität des Ru(II)-TPPTS Katalysators bei der Hydrierung sowie verschiedener Katalysatorsysteme von Projektpartnern bei der Hydroformylierungs-Reaktion bestimmt werden. Weitere Vorteile gegenüber einem Batch-Reaktor ergeben sich aus der begrenzten Verweilzeit des Reaktionsmediums im Reaktor und den genau einstellbaren Volumenströmen der drei Phasen (H_2 , Katalysatorphase, organische Phase). Durch eine Ergänzung des experimentellen Setups sollen mit Hilfe einer Digitalkamera mit schneller Zeitauflösung Bilder aufgenommen werden, über die die Tröpfchen- und Bläschengrößen-Verteilungen als Funktion der Mischer-Geometrie ausgewertet werden können. Mit Hilfe experimenteller Untersuchungen soll weiterhin nachgewiesen werden, inwiefern die Hydrodynamik im Reaktionssystem die Stofftransportgeschwindigkeiten im Reaktionssystem sowohl an der G/L- als auch L/L-Phasengrenzfläche beeinflusst. Nach Möglichkeit soll dabei in einem stofftransportlimitierten Bereich gearbeitet werden, um diesen Aspekt genauer beleuchten zu können. Schließlich sollen in diesem Regime auch kinetische Untersuchungen bei unterschiedlichen Reaktanden-Konzentrationen durchgeführt werden und die Ergebnisse über ein Modell, das neben der Mikrokinetik auch die Geschwindigkeit des Stofftransports berücksichtigt, erklärt werden.

Eine besonders innovative Reaktionsführung bietet der Einsatz von Mikroreaktoren. Diese besitzen gegenüber herkömmlichen Reaktoren meistens Vorteile bezüglich der Wärme- und Stofftransporteigenschaften in Mehrphasenreaktionen [68]. Besondere Strömungscharakteristika in Mikrokanälen haben in den letzten Jahren einige Gruppen dazu motiviert, auch L/L-Zweiphasenreaktionen in Kapillaren mit einem

Innendurchmesser kleiner 1000 μm durchzuführen [69]. Dabei werden über zwei getrennte Zuleitungen die beiden flüssigen, miteinander nicht mischbaren Phasen, in einem T bzw. Y-förmigen Mischer zusammengeführt, wodurch ein alternierender Plug-Flow der beiden flüssigen Phasen generiert wird. Die Länge der Plugs ist dabei vom Kapillardurchmesser, Kanaldurchmesser des Mixers und von den Strömungsgeschwindigkeiten der beiden fluiden Phasen abhängig. Die Reaktion findet dann in der Kapillare an den Phasengrenzflächen der Plugs bzw. nach einem Stofftransportschritt in einer der beiden Phasen statt. Der Einfluss von Fließgeschwindigkeit und Länge der Plugs auf den Stofftransport wurde bei der Nitrierung von Aromaten, die eine stofftransportlimitierte Reaktion darstellt, bereits eingehend untersucht. Infolge des relativ engen Reaktionsraumes resultieren sehr kleine Reynoldszahlen und damit eine laminare Strömung innerhalb der einzelnen Plugs. Die Diffusionslänge, die durch den Innendurchmesser der Kapillare vorgegeben ist, ist meistens kleiner als in herkömmlichen Laborreaktoren. Infolge von Scherkräften treten in den einzelnen Plugs innere Zirkulationen als ein besonderes Merkmal von Kapillarströmungen auf, die den Stofftransport zusätzlich begünstigen. Damit ergeben sich höhere Stoffdurchgangskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeiten als in konventionellen Reaktoren. Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit soll erstmals eine G/L/L-Mehrphasenreaktion in einem Kapillarreaktor untersucht werden [70]. Hierzu soll zunächst eine funktionsfähige Mikro-Reaktionsanlage mit zwei Mixern, über die die drei Phasen zusammengeführt werden, und einer Teflon-Kapillare als Mikroreaktor aufgebaut werden. Eine besondere Herausforderung besteht darin, ein Setup bezüglich der Strömungsgeschwindigkeiten der einzelnen Phasen, der Kanal-Durchmesser und der Verschaltung der zwei Mixer zu finden, das ein regelmäßiges und alternierendes Strömungsprofil der drei Phasen im laminaren Bereich erlaubt. Zusätzlich soll es auch möglich sein, die Tröpfchen- und Bläschengrößen photographisch zu erfassen. Kinetische Untersuchungen zur Hydrierung von Prenal und Citral bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und Kanal-Durchmessern sollen schließlich das Optimierungspotential der Mikroreaktionstechnik in der Mehrphasenkatalyse beleuchten. Vor allem soll gezeigt werden, inwiefern ein Kapillarreaktor und damit vor allem spezielle hydrodynamische Charakteristika in mikro-dimensionierten Kanälen dazu ausgenutzt werden können, die Stofftransportgeschwindigkeiten bei Mehrphasenreaktionen sowohl zu untersuchen als auch zu optimieren.

2.3. Reaktionstechnisches Verständnis und kinetische Modellierung

Die Einführung der wässrigen Mehrphasenkatalyse in der industriellen Chemie bedeutet aus ökonomischer sowie ökologischer Sicht eine viel versprechende Basis für eine breite Anwendung homogen katalysierter Reaktionen. Auf der anderen Seite verbirgt die wässrige Mehrphasenkatalyse ein komplexes Zusammenspiel aus Stofftransport- und Reaktionsschritten, deren reaktionstechnische Modellierung sehr umfangreich ist. In den meisten Fällen kann man annehmen, dass die organische Phase wie auch die Gasphase dispers in der kontinuierlichen Katalysatorphase verteilt ist. So kann man für die einzelnen Stofftransport- und Reaktionsschritte Folgendes annehmen (s. Abbildung 14):

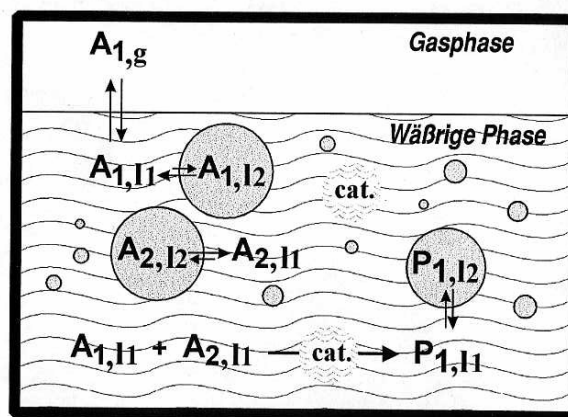


Abbildung 14 Allgemeines Reaktionsschema in der wässrigen Mehrphasenkatalyse [72].

Sowohl die Gas-Komponente (hier $A_{1,g}$) als auch das organische Substrat (hier $A_{2,l2}$) müssen über die G/L- beziehungsweise L/L-Phasengrenzfläche in die wässrige Phase transportiert werden, bevor sie miteinander reagieren können ($A_{1,l1}$ und $A_{2,l1}$). Das gebildete Produkt ($P_{1,l1}$) diffundiert anschließend schnell wieder in die organische Phase zurück ($P_{1,l2}$). Hierdurch definiert sich auch die Komplexität des Gesamtsystems, da die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit das Resultat eines Wechselspiels aus drei Stofftransport-Schritten und einer chemischen Reaktion ist. Das Verständnis dieser Zusammenhänge sowie eine Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur in Abhängigkeit kinetischer, sondern auch hydrodynamischer Parameter, sind aber vor dem Hintergrund einer möglichen industriellen Anwendung und einem damit verbundenen Scale-up essentiell.

Übersichtsartikel zur reaktionstechnischen Modellierung mehrphasiger Reaktionen wurden von Chaudhari *et al.* veröffentlicht [71, 80]. Eine relativ aktuelle Übersicht zu den reaktionstechnischen Grundlagen in der wässrigen Mehrphasenkatalyse liefert auch Claus *et al.* [72]. Die Motivation dieser vorliegenden Dissertation liegt im Wesentlichen darin, gekoppelt mit innovativem Reaktordesign kinetische Methoden zu entwickeln, um Zusammenhänge zwischen Stofftransport und Reaktion in der wässrigen Mehrphasenkatalyse besser verstehen und in einem kinetischen Modell beschreiben zu können. Abbildung 15 gibt einen Überblick darüber, welche physiko-chemischen Aspekte einer mehrphasigen Reaktion in einem kinetischen Ansatz berücksichtigt werden müssen. Diese sind natürlich wiederum reaktorspezifisch und müssen vor dem Hintergrund hydrodynamischer Rahmenbedingungen im Reaktor immer wieder neu evaluiert werden.

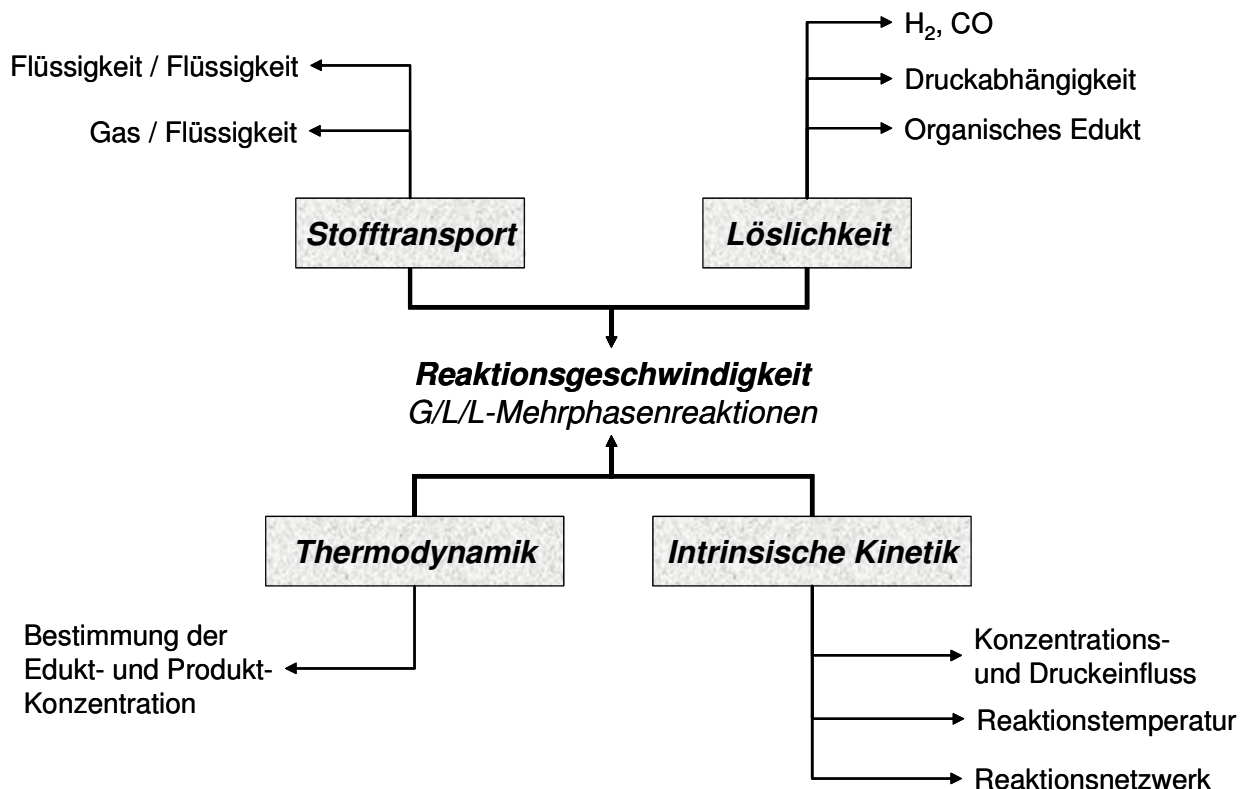


Abbildung 15 Komplexes Zusammenspiel von physiko-chemischen Aspekten in der wässrigen Mehrphasenkatalyse [72].

Die intrinsische Kinetik berücksichtigt lediglich die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in homogener Phase bei Vernachlässigung von Stofftransportlimitierungen. Thermodynamische Gesetzmäßigkeiten, wie z.B. Löslichkeiten von Gasen und Löslichkeitsgleichgewichte von den Edukten und Produkten im organischen Lösungsmittel sowie in Wasser können hier

direkt implementiert werden. Dies setzt allerdings voraus, dass die Stofftransportgeschwindigkeiten schneller als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit sind. Ist dies nicht der Fall, können thermodynamische Gleichgewichtszustände nicht erreicht werden und die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit muss im Zusammenspiel zwischen Stofftransport und Kinetik modelliert werden.

Einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat auch der Reaktionsort. Im Falle einer Reaktion direkt an der Phasengrenzfläche und nicht im Kern der wässrigen Phase müssen die Reaktanden nicht mehr vollständig in die wässrige Phase diffundieren. Stofftransportbetrachtungen und thermodynamische Gleichgewichte müssen dann diesem Sachverhalt angepasst werden, um eine realistische Modellierung zu erhalten (s. Abbildung 16).

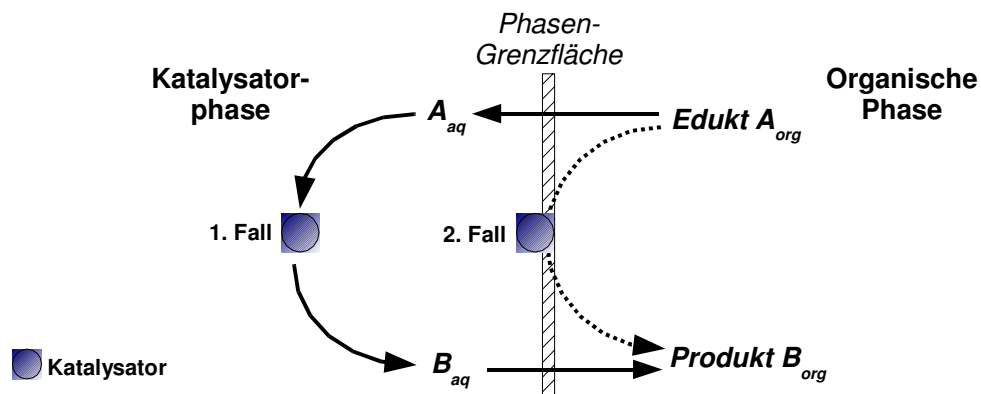


Abbildung 16 Reaktion im Kern der Katalysatorphase (1. Fall) oder an der L/L-Phasengrenzfläche (2. Fall).

Hinweise auf den Reaktionsort können über die Ha-Zahl ermittelt werden. Dabei gibt die Ha-Zahl das Verhältnis aus der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit zur Stofftransportgeschwindigkeit wieder (s. Kap. 3.1.1). Im Rahmen der Promotionsarbeit sollen diese Aspekte sowohl in einem Batch-Reaktor als auch in einem Rohrreaktor mit statischen Mischern untersucht werden. Wie oben bereits beschrieben, hat man im Rohrreaktor zusätzlich die Option, den Einfluss der hydrodynamischen Rahmenbedingungen auf den Stofftransport und die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen. Vertiefende Untersuchungen über das Zusammenspiel aus Hydrodynamik und Stofftransportgeschwindigkeit sollen weiterführend in dem oben erwähnten Kapillarreaktor durchgeführt werden.

3. Reaktionstechnik in der Mehrphasenkatalyse

3.1. Stofftransport und Reaktion in homogen katalysierten G/L-Reaktionen

3.1.1. Zweifilmmodell nach Nernst

Bei der kinetischen Beschreibung eines Reaktionsvorganges unter Beteiligung von mehreren Phasen, kommt der Stofftransportgeschwindigkeit eine bedeutende Rolle zu. In diesem Fall muss die Geschwindigkeit des Stofftransports gegenüber der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit evaluiert werden. Nur in den Fällen, bei denen sichergestellt werden kann, dass die Stofftransportgeschwindigkeit schneller ist als die Reaktionsgeschwindigkeit (s. Glg. 2) genügt für die kinetische Beschreibung des Reaktionssystems die alleinige Betrachtung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit.

$$\frac{r}{k_L a_B c_i^*} = ? \quad (2)$$

Dies kann entweder durch eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit (niedrige Reaktionstemperatur, geringe Katalysatormenge) oder durch Beschleunigung der Stofftransportgeschwindigkeit (z.B. schnelle Rührgeschwindigkeit) erreicht werden. Für die Beschreibung der maximalen Stofftransportgeschwindigkeit dient nach Glg. 2 das Produkt aus dem Stoffdurchgangskoeffizienten bezogen auf die fluide Phase mit dem größten Transportwiderstand (k_L), der spezifischen Austauschfläche (a) zwischen den beiden fluiden Phasen sowie der Gleichgewichtskonzentration des Substrats in der Reaktionsphase.

Das Zweifilmmodell ist eine relativ einfache Beschreibung des Stofftransports zwischen zwei Phasen [73,74,75]. Dennoch liefert es trotz seiner Einfachheit in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Das Modell sei im Folgenden für den Fall einer Gasabsorption in eine flüssige Phase, gefolgt von einer Reaktion mit einem Reaktionspartner in der flüssigen Phase, erörtert.

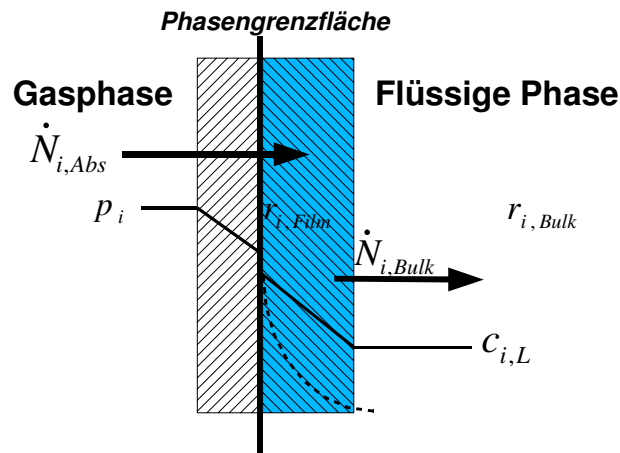


Abbildung 17 Stofftransport und Reaktion in einem G/L-Zweiphasensystem; (—) Konzentrationsprofil ohne Reaktion in der Grenzschicht oder reine physikalische Absorption, (...) Konzentrationsprofil mit vollständiger Abreaktion in der Grenzschicht.

Nach dem Zweifilmmodell bilden sich zu beiden Seiten der Phasengrenzfläche laminare Grenzschichten aus. Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt gegen die Phasengrenzfläche hin ab, so dass sich direkt an der Phasengrenzfläche stagnierende Phasen gegenüber stehen. Hier findet der Stoffaustausch entsprechend der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante (Henry-Koeffizient K_H) statt. Der Stofftransport durch die beiden Grenzschichten wird als stationär angenommen $[(\mathbf{dc}_i/\mathbf{dt})_x = 0]$ und erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Der Diffusionsweg bzw. die Breite der Grenzschicht ist dabei von der Strömungsgeschwindigkeit im Kern und damit von der Re-Zahl der jeweiligen Phase abhängig. Es resultiert ein Konzentrationsgradient in den Grenzschichten, der analog dem 1. Fick'schen Gesetz die Stoffstromdichte bestimmt (Glg. 3). Der Diffusionskoeffizient D_i ist dabei der Proportionalitätsfaktor.

$$N_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3)$$

Für reine physikalische Absorption bzw. für den Fall, dass die Reaktion nur im Kern der flüssigen Phase stattfindet, kann $(\mathbf{dc}_i/\mathbf{dx})$ als konstant behandelt werden und die Konzentration in der Grenzschicht nimmt linear ab. Folgt dem Stofftransport allerdings eine schnelle Abreaktion in der flüssigen Phase, so erfolgt die Reaktion bereits in der Grenzschicht und die Konzentration der zu absorbierenden Komponente kann im Kern der flüssigen Phase vernachlässigt werden. Die Hatta-

Zahl (Ha) (Glg. 4), die analog zum Thiele-Modul (ϕ) als das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zu Stofftransportgeschwindigkeit definiert ist, liefert eine Aussage über den Konzentrationsverlauf der zu absorbierenden Komponente in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht (s. Tabelle 8).

$$Ha = \delta_i \sqrt{\frac{k_r}{D_i}} \quad (4)$$

Im differentiellen Bilanzraum dV_R lässt sich der Stoffstrom über die Konzentrationsdifferenz an der Phasengrenzfläche und im Kern der flüssigen Phase sowie in Abhängigkeit von der spezifischen Austauschfläche (a) nach Glg. 5 bestimmen. Da die Grenzschicht experimentell nicht erfassbar ist, wird der Quotient aus Diffusionskoeffizient (D_i) und Länge der Grenzschicht (δ) als Stoffübergangskoeffizient (β_L) zusammengefasst.

$$d\dot{N}_i = dV_R \left(\frac{D_i}{\delta} a \right) (c_i^* - c_i) = dV_R (\beta_L a) (c_i^* - c_i) \quad (5)$$

Im Falle einer schnellen Abreaktion der zu absorbierenden Komponente bereits in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ($Ha > 0,3$), kann es zu einer Verstärkung der Stoffstromdichte kommen, die mit dem Enhancement Faktor (Ψ_i) berücksichtigt wird.

$$\Psi_i = \frac{\dot{N}_i(\text{mit Reaktion})}{\dot{N}_i(\text{ohne Reaktion})} \quad (6)$$

Die Beschleunigungsfaktoren können näherungsweise über die Ha -Zahl bestimmt werden. Dies sei exemplarisch für eine bimolekulare G/L-Reaktion in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8 Bestimmung von Beschleunigungsfaktoren als Funktion der Ha-Zahl für eine durch Stoffübergang beeinflusste chemische Reaktion ($v_1 A_{1,g} + v_2 A_{2,l} \rightarrow v_3 A_{3,l}$) [75].

Reaktionsregime	Ha-Zahl	Enhancement-Faktor Ψ_i
Langsame Reaktion → Reaktion nur im Kern der fl. Phase	$Ha < 0,3$	$\Psi_i = 1$
Reaktion mittlerer Geschwindigkeit → Reaktion im Kern und in der Grenzschicht der fl. Phase	$0,3 < Ha < 3$	$\Psi_i = \frac{Ha}{\tanh Ha}$
Schnelle Reaktion → Reaktion nur in der Grenzschicht der fl. Phase	$Ha > 3$	$\Psi_i \approx Ha$
Momentane Reaktion in der Phasengrenzschicht → Bildung einer Reaktionsfläche in der fl. Grenzschicht	$Ha \gg 3$	$\Psi_i = 1 + \frac{v_1}{v_2} \frac{D_{2,l}}{D_{1,l}} \frac{c_{2,l}}{c_1^*}$

Die rein physikalische Absorptionsrate nach Glg. 5 muss also um den Faktor Ψ_i erweitert werden, um die tatsächliche Stoffstromdichte an der Phasengrenzfläche zu bestimmen.

$$d\dot{N}_i = dV_R \Psi_i (\beta_L a) (c_i^* - c_i) \quad (7)$$

Der Gesamtstoffdurchgangswiderstand (k_L) lässt sich additiv über die einzelnen Widerstände in den beiden Grenzschichten und über die Gleichgewichtskonstante (K_H) nach Glg. 8 berechnen.

$$\frac{1}{(k_L a)} = \frac{1}{\Psi_i (\beta_L a)_i} + \frac{K_H}{(\beta_G a)_i} \quad \text{mit} \quad K_H = \frac{c_{i,L}^*}{p_{i,G}} \quad (8)$$

In vielen Fällen kann der Widerstand auf der Gasseite vernachlässigt werden, so dass die Gesamtstoffstromdichte auf den auf die Flüssigseite bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten (k_L) mit den messbaren Konzentrationen der zu absorbierenden Komponente jeweils im Kern der beiden Phasen bezogen werden kann.

$$d\dot{N}_i = dV_R (k_L a) (K_H p_{i,G} - c_{i,L}) \quad (9)$$

Ist nun die Reaktionsgeschwindigkeit viel geringer als der Stofftransport, erfolgt die Reaktion nur im Kern der flüssigen Phase und die Stofftransportgeschwindigkeit kann vernachlässigt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dann durch einen rein kinetischen Ansatz nach Glg. 10 beschrieben werden.

$$\mathbf{r}_{i,\text{Bulk}} = \frac{1}{|\mathbf{v}_K|} \mathbf{f}\{\mathbf{T}_R, \mathbf{c}_i, \dots\} \quad (10)$$

Läuft hingegen die gesamte Reaktion in der Grenzschicht der flüssigen Phase ab, so entspricht die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Stofftransportgeschwindigkeit.

$$\mathbf{r}_i = \frac{1}{|\mathbf{v}_i|} \frac{\dot{\mathbf{N}}_{i,\text{Abs}}}{\mathbf{V}_R} = \frac{1}{|\mathbf{v}_i|} (\mathbf{k}_L \mathbf{a}) \mathbf{K}_H \mathbf{c}_{i,g} \quad (11)$$

In einem so genannten hybriden Modell [76] können beide Grenzfälle vereinigt werden, um den jeweiligen Anteil der absorbierenden Komponente zu berechnen, der in der Grenzschicht und im Kern der flüssigen Phase abreagiert. Hierzu wird ein zusätzlicher Abreicherungsfaktor eingeführt, der das Verhältnis des in den Kern der flüssigen Phase eintretenden Stoffstroms zur Gesamtstoffstromdichte wiedergibt.

$$\Theta_i = \frac{\dot{\mathbf{N}}_{i,\text{Bulk}}}{\mathbf{V}_R (\beta_L \mathbf{a})_i (\mathbf{c}_i^* - \mathbf{c}_{i,L})} = \frac{\text{Stofftransport(Film} \rightarrow \text{Kern)}}{\text{Absorptionsrate}} \quad (12)$$

Das Verhältnis zwischen Abreicherungsfaktor und Beschleunigungsfaktor kann somit zur Berechnung des Anteils der zu absorbierenden Komponente herangezogen werden, der die Grenzschicht ohne Abreaktion verlässt.

$$\frac{\Theta_i}{\Psi_i} = \frac{\dot{\mathbf{N}}_{i,\text{Bulk}}}{\dot{\mathbf{N}}_{i,\text{Abs}}} \quad (13)$$

Der Anteil der zu absorbierenden Komponente, der in der Grenzschicht und im Kern der flüssigen Phase abreagiert ist somit nach Glg. 14/15 zu berechnen.

$$r_{i,\text{Film}} = \frac{1}{|v_i|} \frac{\dot{N}_{i,\text{Abs}} - \dot{N}_{i,\text{Bulk}}}{V_R} = \frac{1}{|v_i|} \left(1 - \frac{\Theta_i}{\Psi_i} \right) (k_L a)_i (K_H c_{i,g} - c_{i,l}) \quad (14)$$

$$r_{i,\text{Bulk}} = \frac{1}{|v_i|} f\{T_R, c_i, m_{\text{Kat}}\} \quad (15)$$

Die Entscheidung über eine schnelle, langsame oder mittelschnelle Reaktion, wobei die Reaktion sowohl im Grenzfilm als auch im Kern der Grenzschicht stattfindet, wird also über die Bestimmung des Beschleunigungs- und Abreicherungsfaktors ermittelt. Diese können über die Konzentrationsgradienten an den Rändern der Grenzschicht berechnet werden (Glg. 16/17).

$$\Psi_i = \frac{-D_i \left(\frac{dc_i}{d\xi} \right)_{\{\xi=0\}}}{\beta_L (c_{i,L}^* - c_{i,L})} \quad (16)$$

$$\Theta_i = \frac{-D_i \left(\frac{dc_i}{d\xi} \right)_{\{\xi=\delta\}}}{\beta_L (c_{i,L}^* - c_{i,L})} \quad (17)$$

Hierfür muss der Konzentrationsverlauf in der Grenzschicht der flüssigen Phase bekannt sein, was im Regelfall nicht gegeben ist. Eine analytisch exakte Lösung kann meistens nur für eine Reaktion erster Ordnung berechnet werden. Bei anderen Reaktionstypen sind Näherungs-Gleichungen, z.B. die von Hikita & Asai *et al.* [77] zu verwenden.

Die Zweifilmtheorie wird sehr oft zur Beschreibung des Stofftransports in G/L- bzw. L/L-Reaktionssystemen verwendet. In der Zweiphasenkatalyse stellt die wässrige Katalysatorphase meist die kontinuierliche Phase dar, während die organische sowie die Gasphase darin dispers verteilt sind. Zur experimentellen Bestimmung der spezifischen Austauschfläche (a) muss daher die Größe der Tröpfchen bzw. Bläschen bekannt sein. Weiterhin wird der Gesamstoffdurchgangskoeffizient (k_L) meistens auf die wässrige Phase bezogen, da der Stofftransportwiderstand hier am größten ist.

3.1.2. Penetrationsmodell nach Higbie

Der wesentliche Unterschied zum Zweifilmmodell liegt hier in der instationären (transienten) Betrachtung des Stofftransports [78,79]. Der Stofftransport findet hier über kleine Volumenelemente der fluiden Phase (sog. Mikroeddies) statt, die durch Turbulenzen im Bulk derselben fluiden Phase für eine bestimmte Zeit mit den Bläschen oder Tröpfchen in Kontakt treten. Dabei findet ein instationärer Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen statt. Die Kontaktzeit, in der die Volumenelemente der Katalysatorphase mit den Bläschen (Tröpfchen) in Kontakt sind, wird als t_e abgekürzt und kann über die Bläschengröße (Tröpfchengröße) d_B (d_T) und die Bläschenbildungsgeschwindigkeit (Tröpfchenbildungsgeschwindigkeit) u_t berechnet werden (Glg. 18).

$$t_e = \frac{d_B}{u_t} \quad (18)$$

u_t kann dabei nach der Mendelson-Gleichung bestimmt werden:

$$u_t = \sqrt{\frac{2\sigma_L}{\rho_L d_B} + \frac{g d_B}{2}} \quad (19)$$

Für Peclet-Zahlen (Pe) $\gg 100$ sowie $Re \gg 400$ kann der Stoffdurchgangskoeffizient nach der Penetrationstheorie über die Sherwoodzahl (Sh) nach Glg. 20 berechnet werden.

$$Sh = \frac{k_L d_B}{D_L} = \sqrt{\frac{4}{\pi} Pe_B} \quad \text{mit} \quad Pe_B = \frac{d_B u_t}{D_L} \quad (20)$$

Damit erhält man für den Stoffdurchgangskoeffizienten (k_L):

$$k_L = \sqrt{\frac{4 D_L}{\pi t_e}} \quad (21)$$

Im Gegensatz zur Zweifilmtheorie hängt hier der Stoffdurchgangskoeffizient von der Wurzel des Diffusionskoeffizienten ab. Weiterhin fließt auch die Kontaktzeit zwischen den beiden fluiden Phasen in die Berechnung von k_L ein. Die spezifische

Austauschfläche (a) kann bei Kenntnis der Bläschen-/Tröpfchengröße sowie von deren Volumenanteil (ϵ) nach Glg. 22 berechnet werden:

$$a = \frac{6\epsilon_g}{d_B} \quad (22)$$

Insgesamt erhält man also für den $k_L a$ -Wert folgenden Zusammenhang:

$$k_L a = \sqrt{\frac{4D_L}{\pi t_e}} \cdot \frac{6\epsilon_g}{d_B} \quad (23)$$

3.1.3. Bestimmung von $k_L a$ -Werten

Zur Evaluierung der Stofftransportgeschwindigkeit ist die Bestimmung von apparatespezifischen $k_L a$ -Werten essentiell. Diese können experimentell ermittelt oder über Korrelationsgleichungen berechnet werden. Eine Methode zur experimentellen Bestimmung von $k_L a$ -Werten für den G/L-Stofftransport ist die physikalisch-dynamische Absorptionsmethode, die vor allem für Rührautoklaven geeignet ist. Dabei wird zunächst eine bestimmte Menge an Lösungsmittel in den Reaktor gefüllt. Nach dem Entgasen des Lösungsmittels wird ein bestimmter Druck über dem Lösungsmittel mit dem zu absorbierenden Gas aufgebaut. Durch Einschalten des Rührers erfolgt die Absorption des Gases in das Lösungsmittel, was über eine Abnahme des Gesamtdruckes messbar ist. Die zeitliche Veränderung des Druckes und somit die Zunahme der Gas-Konzentration in Lösung ist vom $k_L a$ -Wert sowie von der Sättigungskonzentration im entsprechenden Lösungsmittel abhängig, wie in Glg. 24 dargestellt ist.

$$V_L \left[\frac{dc_{i,L}}{dt} \right] = k_L a (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (24)$$

Der Zusammenhang zwischen der Gas-Konzentration in Lösung und ihrem Partialdruck wird über das ideale Gasgesetz wiedergegeben (Glg. 25).

$$V_L \left[\frac{dc_{i,L}}{dt} \right] = - \frac{V_g}{RT} \left[\frac{dp_i}{dt} \right] \quad (25)$$

Mit den Anfangsbedingungen $t = 0$ und $p_i = p_{i,0}$ kann die Differentialgleichung (Glg. 25) analytisch gelöst werden und man erhält für die Gas-Konzentration (c_i) folgendes Ergebnis:

$$c_i = \frac{(p_{i,0} - p_i)}{RT} \left[\frac{V_g}{V_L} \right] \quad (26)$$

Die Sättigungskonzentration des Gases im Lösungsmittel kann in Tabellenwerken der Technischen Chemie (z.B. Perry's Chemical Engineers' Handbook [120e], S. 2-126f) nachgeschlagen werden und ist über das Henry'sche Gesetz vom Partialdruck des Gases abhängig (Glg. 8). Setzt man nun Glg. 26 und die Gleichgewichtskonzentration ($c_{i,L}^*$) in Glg. 24 ein, so erhält man ausgehend von Glg. 25 folgende Differentialgleichung:

$$- \frac{V_g}{RT} \left[\frac{dp_i}{dt} \right] = k_L a \left[\frac{p_i}{K_H} - \frac{(p_{i,0} - p_i)V_g}{RTV_L} \right] \quad (27)$$

Diese kann wieder mit den Anfangsbedingungen $t = 0$ und $p_i = p_{i,0}$ gelöst werden und es resultiert Glg. 28.

$$\ln \left[\frac{p_{i,0}}{(k+1)p_i - kp_{i,0}} \right] = \left[1 + \frac{1}{k} \right] k_L a \cdot t \quad \text{mit} \quad k = \frac{V_g K_H}{V_L RT} \quad (28)$$

Trägt man nun $\left(\ln \left[\frac{p_{i,0}}{(k+1)p_i - kp_{i,0}} \right] \right)$ gegen die Zeit (t) auf, so erhält man einen Kurvenverlauf, über dessen Anfangssteigung der $k_L a$ -Wert ermittelt werden kann. $k_L a$ -Werte könne weiterhin auch über Korrelationsgleichungen berechnet werden. Deren Anwendung muss allerdings kritisch überprüft werden, da diese meistens für ganz bestimmte Stoffgemische und für einen ganzen bestimmten Reaktortyp gelten. Eine Zusammenstellung von Korrelationsgleichungen zur Bestimmung von $k_L a$ -

Werten bei G/L-Phasenübergängen sowie $k_{LL}a$ -Werten bei L/L-Phasenübergängen findet sich in Mills & Chaudhari [80]. k_La -Werte für Rührreaktoren können z.B. nach der Näherungs-Gleichung von Yagi & Yoshida [81] berechnet werden.

$$\frac{k_L a d_R^2}{D} = 0,06 \left(\frac{d_R^2 N \phi_L}{\mu_L} \right)^{1,5} \left(\frac{d_R N^2}{g} \right)^{0,19} \left(\frac{\mu_L}{\phi_L D} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu_L u_g}{\sigma_L} \right)^{0,6} \left(\frac{N d_R}{u_g} \right)^{0,32} \quad (29)$$

Für eine katalytische Hydrierungsreaktion im stofftransportlimitierten Bereich haben Bern *et al.* [82] folgenden Ansatz definiert:

$$k_L a = 0,326 N^{1,16} d_R^{1,98} u_g^{0,32} V_L^{-0,52} \quad (30)$$

Korrelationsgleichungen von k_{LL} -Werten wurden z.B. von Calderbank *et al.* [83,84] entwickelt. Hierbei wurde sowohl für den Stofftransport von der dispersen Phase in die kontinuierliche Phase als auch für den umgekehrten Fall eine Gleichung vorgestellt.

Dispergierte Phase → Kont. Phase

$$k_{LL} = 0,42 \left(\frac{\Delta \phi \mu_{aq} g}{\phi_{aq}^2} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_{aq}}{\phi_{aq} D_{aq}} \right)^{-1/2}$$

Kont. Phase → Dispergierte Phase

$$k_{LL} = 0,13 \left(\frac{P \mu_{aq} g}{v_{org} \phi_{aq}^2} \right)^{1/4} \left(\frac{\mu_{aq}}{\phi_{aq} D_{aq}} \right)^{-2/3} \quad (31)$$

Die spezifische Austauschfläche (a) wird über die Tröpfchengröße und den Phasenanteil der dispersen Phase nach Glg. 22 berechnet.

Die Bestimmung der Tröpfchengröße (d_T) kann experimentell (z.B. Photographie, Lichtstreuung) oder ebenfalls bei Kenntnis der Weber-Zahl (We) über Näherungs-Gleichungen erfolgen. Von Okufi *et al.* [85] wurde für einen Rührreaktor eine entsprechende Korrelationsgleichung vorgestellt.

$$d_T = 0,126 (1 + 2 \epsilon_{org}) We^{-0,6} L^{-0,4} d_R \quad (32)$$

Für Blasensäulen existieren meist nur für den G/L-Stofftransport Näherungs-Gleichungen, wie die von Hikita *et al.* (Glg. 33) [86]:

$$k_L a = \frac{14,9g}{u_g} \left(\frac{u_g \mu_L}{\sigma_L} \right)^{1,76} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\phi_L \sigma_L^3} \right)^{-0,284} \left(\frac{\mu_g}{\mu_L} \right)^{0,243} \left(\frac{\mu_L}{\phi_L D} \right)^{-0,604} \quad (33)$$

Weitere Korrelationsgleichungen für den Stofftransport und den Volumenanteil der Gasphase in Blasensäulen werden z.B. durch Schumpe *et al.* [87] und Öztürk *et al.* [88] beschrieben. Der Einfluss von Betriebsdruck und Temperatur sowie der Hydrodynamik auf den Stofftransport wurde von Fan *et al.* [89] sowie von Alvarez *et al.* [90] untersucht. Der Volumenanteil der Gasphase, $k_L a$ -Werte sowie Bläschengrößen in Blasensäulen und Batch-Reaktoren mit unterschiedlichen Rührertypen bei verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen wurden von Hebrard *et al.* [91] miteinander verglichen.

Methoden zur Berechnung von Stoffdurchgangskoeffizienten für den L/L-Stofftransport wurden erst kürzlich von Hartland *et al.* [92] zusammengefasst. Korrelationsgleichungen sind darin für den Stofftransport am festen, zirkulierenden und oszillierenden Tropfen beschrieben. Weiterhin sind auch Gleichungen zur Berechnung des Stofftransports in verschiedenen Extraktionskolonnen dargestellt.

3.2. Reaktionstechnische Modellierung in der G/L/L-Mehrphasenkatalyse

3.2.1. (Semi)-empirische Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit

Sowohl im Labor-Maßstab als auch in der industriellen Produktion von Bulk- sowie Feinchemikalien findet die wässrige Mehrphasenkatalyse mittlerweile eine breite Anwendung. Eine Auswahl an Reaktionen bietet Tabelle 9. Dennoch sind reaktionstechnische und kinetische Aspekte bisher nur für wenige Beispiele (z.B. Hydroformylierung) detailliert untersucht worden. Dies erklärt sich aus der Komplexität des Reaktionsweges der Reaktanden, der sich aus Diffusion an den Phasengrenzflächen (G/L & L/L) und Reaktion in homogener Phase am katalytisch aktiven Komplex zusammensetzt. Diese Wechselwirkung erschwert eine reaktionstechnische Modellierung, die den Stofftransport sowie die intrinsische Kinetik parallel behandeln muss. Zusätzlich müssen zur kinetischen Beurteilung einer Mehrphasenreaktion thermodynamische (Löslichkeit, Verteilungsgleichgewichte)

sowie hydrodynamische Aspekte (Rührer, Fließgeschwindigkeiten, Verweilzeit, Phasengrenzfläche) berücksichtigt werden.

Tabelle 9 Beispiele für homogen katalysierte Reaktionen aus Forschung und industrielle Produktion nach dem Prinzip der wässrigen Mehrphasenkatalyse.

Reaktion	Katalysator	Literatur
Hydroformylierung von Propen (Ruhchemie / Rhône Pulenc)	Rh-TPPTS Rh-BISBIS	[93,94]
Hydroformylierung von 1-Hexen	Rh-TPPTS	[94]
Hydroformylierung von 1-Octen	[RhCl(1,5-COD)] ₂ /TPPTS	[95,96,97]
Hydroformylierung von 1-Dodecen	RhCl(CO)(TPPTS) ₂	[98]
Selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden	Rh-TPPTS Ru-TPPTS	[99]
Oligomerisierung von α -Olefinen (SHOP Prozess)	Ni-(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ COOH	[100,101]
Carbonylierung von Isobutylphenylethylalkohol zu Ibuprofen (Boots-Hoechst Prozess)	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	[102]
Regioselektive Hydrierung von Sorbinsäure	[RuCl ₂ {P[(CH ₂) ₃ OH] ₃ }] ₂	[103]

In der Literatur findet man meist nur empirische Reaktionsgeschwindigkeitsansätze, in manchen Fällen ähnlich einem aus der heterogenen Katalyse bekannten Langmuir-Hinshelwood Ansatz, die die Reaktionsgeschwindigkeit bei Abwesenheit von Stofftransport-Limitierung sehr gut wiedergeben können. Einige dieser Ansätze sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10 Typische empirische Ansätze zur Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten in der wässrigen Mehrphasenkatalyse.

Reaktion	Geschwindigkeitsansatz	Literatur
Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden	$r = k \cdot c_{Ru} \cdot c_{H_2}$	[99]
Hydrierung von 1-Octen	$r = k \cdot c_{H_2} \cdot c_{Octen}$	[104]
Hydroformylierung von 1-Octen	$r = \frac{k \cdot c_{Octen} \cdot c_{H_2} \cdot c_{CO} \cdot c_{Kat}}{[1 + K_{H_2} c_{H_2}] [1 + K_{CO} c_{CO}]^2}$ $r = \frac{K_2 \cdot c_{Octen} \cdot c_{H_2} \cdot c_{CO} \cdot c_{Kat}}{1 + K_a c_{H_2} + K_B c_{H_2} c_{CO} + K_C c_{CO}^2}$	[96,97]

$$\text{Hydroformylierung von Ethen} \quad r = \frac{K_2 \cdot c_{H_2} \cdot c_{CO} \cdot c_{Ethen}}{(1 + K_a c_{CO})^2 (1 + K_b c_{Ethen})^2} \quad [105]$$

$$\text{Hydroformylierung von Propen} \quad r = k \cdot p_{H_2}^\alpha \cdot p_{CO}^\beta \cdot p_P^\chi \cdot c_{Rh}^\varepsilon \cdot c_L^\phi \quad [106]$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden (Prenal als Modells substrat) mit Ru(II)-TPPTS wurde bereits von Grosselin *et al.* [99] unter kinetischer Kontrolle in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, der Ru-Konzentration und des Wasserstoff-Partialdruckes untersucht. Die formale Aktivierungsenergie des Prenals betrug dabei 29,3 kJ mol⁻¹. Auffällig an dem Geschwindigkeitsansatz war die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration ist (s. Tabelle 10). Eine Veröffentlichung von Chen *et al.* [106] behandelt die Hydroformylierung von Propen mit [RhCl(CO)(TPPTS)₃]/TPPTS im zweiphasigen Reaktionssystem. Bei Abwesenheit von Stofftransportlimitierung wurde dabei im Rahmen eines orthogonalen-Versuchs-Designs die relative Bedeutung möglichst vieler Parameter auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht (T, p_i, [H₂]/[CO], [Rh]/[TPPTS], [Rh]). Das Ziel eines solchen Versuch-Designs ist die Ermittlung von optimalen Reaktionsbedingungen über eine Varianzanalyse der Versuchsmatrix. Die experimentellen Ergebnisse konnten dabei sowohl durch ein (semi)-empirisches Modell als auch durch ein mechanistisches Modell, wobei die Addition des Propens an das Rh als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wurde, relativ gut beschrieben werden (Tabelle 11).

Tabelle 11 (Semi)-empirischer und mechanistischer Geschwindigkeitsansatz zur Beschreibung der Hydroformylierung von Propen an Rh(I)-TPPTS nach Chen *et al.* [106].

Methode	Geschwindigkeitsgesetz
Empirisch	$r = A_0 \exp\left(\frac{-E_A}{R_G T}\right) p_{H_2}^\alpha \cdot p_{CO}^\beta \cdot p_P^\chi \cdot c_{Rh}^\varepsilon \cdot c_L^\phi$
Mechanistisch	$r = \frac{k_1 c_{H_2} c_{CO} c_P c_{Rh}}{k_2 + k_3 c_{H_2} + k_4 c_{CO} + k_5 c_{H_2} c_{CO} + k_6 c_P + k_7 \frac{c_{CO}^2}{c_L} + c_{H_2} c_L}$
Semi-empirisch	$r = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-E_A}{R_G T}\right) p_{H_2} \cdot p_{CO} \cdot p_P \cdot c_{Rh}}{(1 + k_1 p_{H_2})(1 + k_2 p_{CO})^2 (1 + k_3 p_P)^2 (1 + k_5 c_L)^3}$

Kinetische Untersuchungen zur Hydroformylierung von 1-Octen (s. Tabelle 10) wurden von Purwanto und Delmas *et al.* [97] durchgeführt. Die Reaktion wurde an $[\text{RhCl}(\text{1,5-COD})\text{Cl}]_2/\text{TPPTS}$ in einem Temperatur-Bereich von 333 bis 343 K bei Gesamtdrücken von 1,5 bis $2,5 \cdot 10^3$ kPa untersucht. Die Löslichkeit des Octens in der wässrigen Phase wurde dabei durch Zusatz eines Cosolvens (Ethanol) verstärkt. Der positive Effekt des Cosolvens auf die Löslichkeit des Substrats in der wässrigen Katalysatorphase wurde bereits vorher von Delmas *et al.* [104] durch Modellansätze nach UNIFAC und UNIQUAC im ternären Lösungsmittel-System Octen/Wasser/Ethanol gezeigt. Dabei wurde im Besonderen die Hydrierung von 1-Octen mit $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]/\text{TPPTS}$ untersucht. Das Cosolvens erhöht gleichzeitig auch die Löslichkeit des Wasserstoffs oder Synthesegases in Wasser. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen CO-Partialdrücken bei der Hydroformylierung konnte durch einen Inhibierungsterm im Geschwindigkeitsgesetz korrekt wiedergegeben werden.

Neben einem Zusatz von Cosolventien (Ethanol, n-Propylamin, Ethylenglykol) dienen auch oberflächenaktive Substanzen zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Löslichkeit des Eduktes in der wässrigen Phase den limitierenden Faktor bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Diese bilden ab einer kritischen Konzentration mikroskopisch kleine Micellen in wässrigen Systemen und können dadurch die spezifische Phasengrenzfläche (a) stark vergrößern (s. Abbildung 18). Als typische Micellen-Bildner eignen sich langkettige Kohlenstoff-Gerüste mit einem polaren Kopfende, wie z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

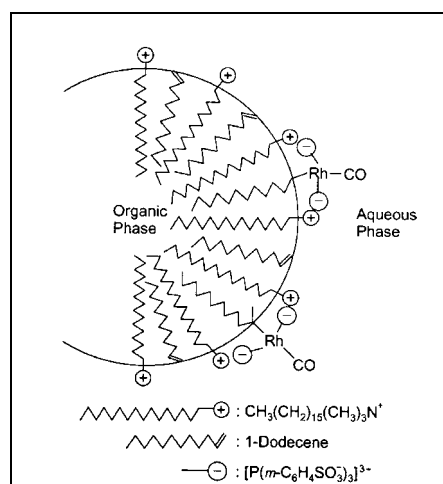


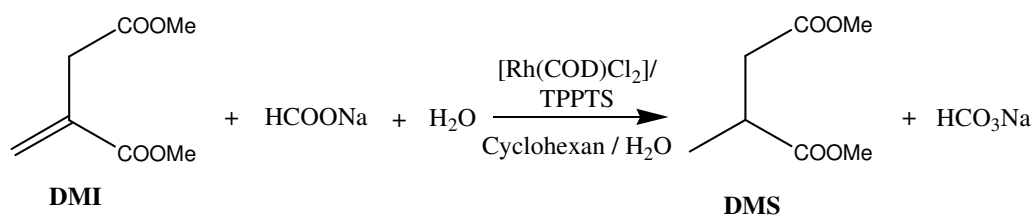
Abbildung 18 Micellen-Bildung mit Hilfe von CTAB in zweiphasigen Systemen [98].

Die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die n-/iso Selektivität der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ wurde bei Anwesenheit von CTAB von Zhang *et al.* [98] untersucht. Dabei wurde angenommen, dass die Reaktion an der micellaren Phasengrenzfläche zwischen der organischen und wässrigen Phase stattfindet. Durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen CTAB und den negativ geladenen Sulfongruppen des TPPTS ist die Katalysator-Konzentration an der Phasengrenzfläche besonders hoch, wo auch die Reaktion mit Dodecen erfolgt. Neben einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch eine verbesserte Selektivität zum n-Aldehyden als Folge einer sterisch günstigen Koordination des Substrats an das Metallzentrum beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde dabei durch einen empirischen Ansatz wie folgt beschrieben:

$$r = 2,5485 \cdot 10^{17} \exp\left(-8533/T_R\right) (p_{H_2}^*)^{0,59} (p_{CO}^*)^{0,52} c_{Kat}^{0,32} c_{Dodecen}^{0,41} c_{CTAB}^{2,91} \left(\frac{c_{Ligand}}{c_{Rh}}\right)^{-0,74} \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}}\right)^{-1,66} \quad (34)$$

3.2.2. Stofftransport und Reaktion in der wässrigen Mehrphasenkatalyse

Bellefon *et al.* [107] untersuchten die Geschwindigkeit des Stofftransports bei der Hydrierung von Dimethylitaconat (DMI) zu Dimethylsuccinat (DMS) (s. Schema 19) in einem Mikroreaktor.



Schema 19 Hydrierung von DMI zu DMS mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]/\text{TPPTS}$ [107].

Diese Reaktion erfolgt über ein Hydrid-Transfer von Natriumformiat auf DMI, der an $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]/\text{TPPTS}$ in wässriger Phase katalysiert wird. Zuvor muss das DMI aus der organischen Phase in die wässrige Phase diffundieren. Die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion wurde vorher in einem Batch-Reaktor nach Glg. 35 modelliert.

$$r_{aq} = \frac{k c_{aq}^{Rh} c_{aq}^{DMI}}{K c_{aq}^{DMI} + c_{aq}^{HCOO} c_{aq}^P} \quad (35)$$

Dieselbe Reaktion wurde daraufhin in einem Mikroreaktor, bestehend aus 32 Kanälen mit einem Gesamtvolumen von 0,345 mL, durchgeführt, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche limitiert ist. Dies zeigte sich durch eine Abnahme der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit. Glg. 35 wurde anschließend um einen Stofftransportterm erweitert (Glg. 36) und die $k_L a$ -Werte in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit an die gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten angepasst (Abbildung 19).

Stoffbilanz - Wässrige Phase

$$k_L a \left(\frac{c_{org}^A}{K_N} - c_{aq}^A \right) dV_{aq} + r_{aq} dV_{aq} = \dot{V}_{aq} dc_{aq}^A$$

Stoffbilanz - Organische Phase

$$-k_L a \left(\frac{c_{org}^A}{K_N} - c_{aq}^A \right) dV_{aq} = \dot{V}_{org} dc_{aq}^A \quad (36)$$

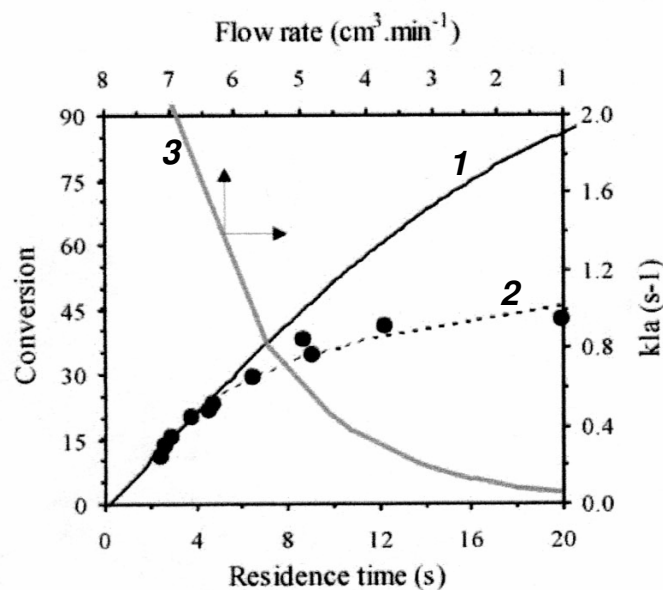


Abbildung 19 Experimentelle Werte und Modellberechnungen für die stofftransportlimitierte Hydrierung von DMI zu DMS; (•) experimentelle Werte, (1) Theoretischer Umsatz ohne Stofftransportlimitierung, (2) Theoretischer Umsatz mit Stofftransportterm, (3) $k_L a$ -Wert in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit [107].

Wie in Abbildung 19 zu sehen ist, kann durch den zusätzlichen Stofftransportterm die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gut wiedergegeben werden. Weiterhin ist auch die Korrelation des Stoffdurchgangskoeffizienten mit der Strömungsgeschwindigkeit und damit der Re-Zahl deutlich zu erkennen. Bei schnellen Strömungsgeschwindigkeiten

und für große k_{La} -Werte ist die Stofftransportgeschwindigkeit schneller als die intrinsische Kinetik und kann somit vernachlässigt werden. Die experimentellen Werte lassen sich dann auch hinreichend genau durch Glg. 35 beschreiben.

Der Reaktionsort bei der wässrigen Zweiphasenkatalyse (Phasengrenzfläche oder Kern der Katalysatorphase) wird in der Fachliteratur kontrovers diskutiert. In den meisten Fällen, bei denen man durch Zusatz von Cosolventien (z.B. Ethanol) eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, geht man davon aus, dass die Reaktion im Kern der wässrigen Katalysatorphase abläuft. Dies ist auch konsistent mit der Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der zweiphasigen Hydroformylierung von Olefinen mit wachsender Kettenlänge und damit sinkender Wasser-Löslichkeit abnimmt. Chaudhari *et al.* [108] untersuchten die Hydroformylierung von 1-Octen mit $[Rh(COD)Cl]_2/TPPTS$. Durch eine geringe Zugabe von Triphenylphosphan (TPP), welches nur in der organischen Phase löslich ist, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit dabei um ein Vielfaches beschleunigt werden. Obwohl das TPP in Wasser unlöslich ist, interagiert es offensichtlich über die Phasengrenzfläche mit dem Rh-Komplex und zieht ihn somit an die Phasengrenzfläche. Der Reaktionsort wird dabei vom Kern der wässrigen Phase an die Phasengrenzfläche verschoben. Die Löslichkeit des 1-Octens in Wasser wird somit nicht mehr zum limitierenden Faktor.

Auf der anderen Seite beobachtet man durch den Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen (z.B. CTAB [98]), die über Micellen-Bildung in einem zweiphasigen System die Austauschfläche stark vergrößern, ebenfalls eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abbildung 18). Dies wird in der Literatur als Hinweis dafür gesehen, dass die Reaktion a priori an der Phasengrenzfläche stattfindet.

Cornils *et al.* [109] gingen der Frage nach, ob man über kinetische Untersuchungen den Reaktionsort der Hydroformylierung von Propylen in einem G/L-Reaktionssystem festlegen könne. Hierfür wurden zunächst zwei Modelle aufgestellt, die zum einen auf der Grundlage der Zweifilmtheorie zunächst einen vollständigen Stofftransport der gasförmigen Reaktionspartner in den Kern der Katalysatorphase gefolgt von Reaktion (Modell 1) und zum anderen eine Abreaktion der Edukte bereits an der Phasengrenzfläche repräsentieren (Modell 2) (s. Abbildung 20).

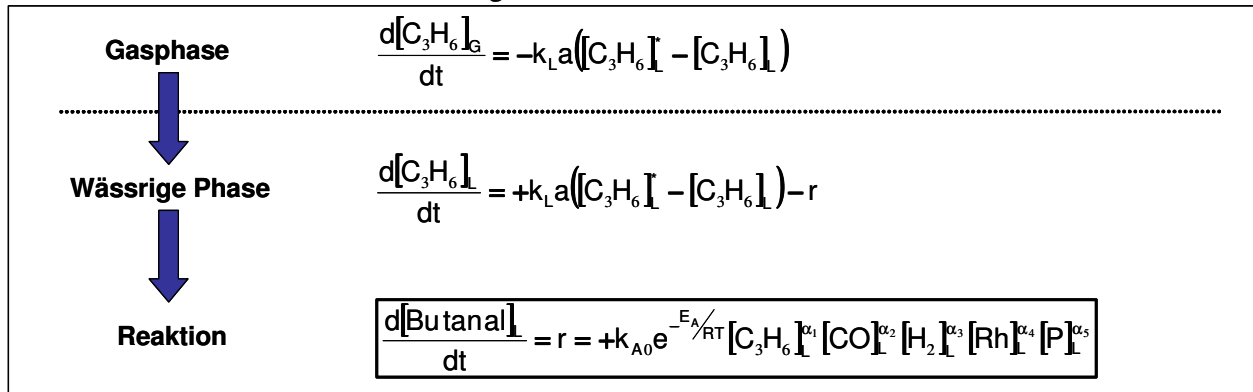
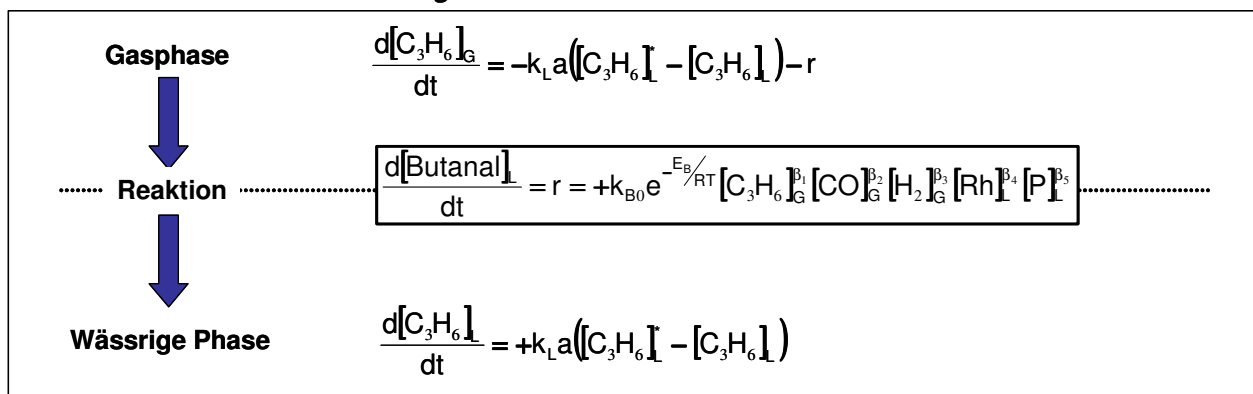
Modell 1: Reaktion im Kern der wässrigen Phase

Modell 2: Reaktion an der Phasengrenzfläche


Abbildung 20 Stofftransport und Reaktion in der wässrigen Mehrphasenkatalyse; Modell 1: Reaktion im Kern der wässrigen Phase, Modell 2: Reaktion an der Phasengrenzfläche [109].

Ergebnisse aus kalorimetrischen Untersuchungen im Batch-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen, Drücken, Rührgeschwindigkeiten und Konzentrationen wurden anschließend mit den berechneten Werten aus den beiden Modellen verglichen. Nur auf der Basis einer Reaktion an der Phasengrenzfläche konnten alle experimentellen Ergebnisse mit dem Reaktionsmodell gut beschrieben werden.

Von Chaudhari und Delmas [95] wurde die Stofftransportgeschwindigkeit von Synthesegas in Wasser bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit einem wasserlöslichen Rh(I)-Komplex in einem Batch-Reaktor untersucht. Zur Beschreibung der G/L-Stofftransportgeschwindigkeit wurde das Modell nach Higbie (s. 3.1.2) herangezogen. Das Modell berücksichtigt u.a. die Anwesenheit einer dispersen organischen Phase in Wasser, die den Stofftransport in die wässrige Phase beschleunigt. Weiterhin wurde angenommen, dass der Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche sehr schnell ist und daher vernachlässigt werden kann und dass kein Stoffaustausch zwischen der Gasphase und der organischen Phase stattfindet. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Gas-Komponenten in Wasser

wurden nach Henry berechnet. Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden Ansätze adaptiert, die bereits aus früheren Arbeiten bekannt waren (Purwanto und Delmas [97], Desphande *et al.* [96], Glg. 37).

$$r = \frac{k \cdot c_{\text{Octen}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Rh}}}{[1 + K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}] \cdot [1 + K_{\text{CO}} c_{\text{CO}}]^2} \quad (37)$$

Die simultane Absorption von Synthesegas und 1-Octen in die wässrige Phase mit darauf folgender Reaktion wurde über eine Stoffbilanz nach Glg. 38 in Form einer partiellen Differentialgleichung (PDE) beschrieben.

$$(1 - \epsilon) D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} = (1 - \epsilon + \epsilon m_i) \frac{dc_i}{dt} + (1 - \epsilon) r_i \quad (38)$$

Diese wurden für H₂, CO und 1-Octen zunächst nach der *method of lines* [95] in gewöhnliche Differentialgleichungen (ODE) umgewandelt und anschließend mit einem Solver numerisch gelöst. Mit diesem Modell ließen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Volumenanteils der organischen Phase und der Rührgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von 20 % voraussagen. Obwohl die berechneten k_{La} -Werte mit steigendem Phasenanteil abnahmen, war eine Beschleunigung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass mit steigendem Anteil der dispersen organischen Phase deren Wechselwirkung mit den in die wässrige Phase diffundierenden Gasen zunimmt. Die effektive Stofftransportgeschwindigkeit von Synthesegas in die Katalysatorphase wird so beschleunigt und damit auch die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin nimmt auch die Löslichkeit der Reaktanden in der wässrigen Phase mit steigendem Anteil der organischen Phase zu. Dies begünstigt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls nach Glg. 37.

Die Abhängigkeit der Stofftransportgeschwindigkeit von der Hydrodynamik des Mehrphasensystems wurde von Wiese *et al.* in einem Rohrreaktor mit *Sulzer*-Packungen untersucht (Abbildung 21) [110]. Sowohl das Synthesegas als auch die beiden flüssigen Phasen (Propylen und Katalysatorphase mit [RhCl(CO)(TPPTS)₃]) wurden mit definierten Fließgeschwindigkeiten in den Rohrreaktor eingespeist. Der

Volumenanteil der Katalysatorphase war dabei stets um ein Vielfaches größer als der der organischen Phase.

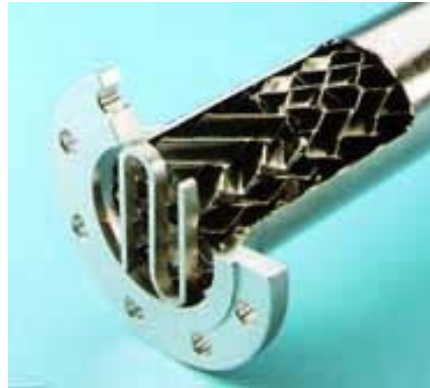


Abbildung 21 Rohrreaktor nach Wiese *et al.* mit *Sulzer* Packungen [110a].

Der Stoffdurchgangskoeffizient (k_{LL}) bezogen auf die wässrige Phase kann über die Sherwood-Zahl (Sh) bestimmt werden, die ihrerseits von der Reynolds-Zahl (Re) und der Schmidt-Zahl (Sc) abhängig ist (Glg. 39). Weiterhin kann die spezifische Austauschfläche (a) über den Sauter-Durchmesser (d_T) berechnet werden, worin u.a. der hydraulische Durchmesser (d_H) und die Weber-Zahl (We) implementiert sind (Glg. 40).

$$k_{LL} = \frac{Sh D_{aq}}{d_H} = k_1 Re^x Sc^y \frac{D}{d_H} \quad (39)$$

$$a = \frac{6\epsilon_{org}}{d_T} = \frac{6\epsilon_{org}}{d_H k_2 Re^m We^n} \quad (40)$$

Da für *Sulzer*-Packungen Zahlenwerte für diese Korrelationsgleichungen bekannt sind, kann der $k_{LL}a$ -Wert hieraus zusammen mit den spezifischen Stoffdaten des Reaktionssystems berechnet werden. Damit ergibt sich für die Stofftransportgeschwindigkeit (J) mit:

$$J = k_{LL} a (c_o^* - c_o) \quad (41)$$

und

$$k_{LL} a = \frac{0,177 \phi^{1,25} D^{\frac{2}{3}}}{\mu^{0,75} \sigma^{0,5}} \frac{1}{\epsilon^{2,08} d_H^{0,42}} \frac{\epsilon_{org} u_{aq}^{2,08}}{\epsilon_{aq}^{0,85}} \quad (42)$$

$$J = \frac{0,177 \Phi^{1,25} D^{2/3}}{\mu^{0,75} \sigma^{0,5}} \frac{1}{\epsilon^{2,08} d_H^{0,42}} \frac{\epsilon_{org} u_{aq}^{2,08}}{\epsilon_{aq}^{0,85}} (c_o^* - c_o) \quad (43)$$

Die Stofftransportgeschwindigkeit kann über die Octen-Konzentration c_o mit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit (r) gekoppelt werden (Glg. 44).

$$r = k_0 e^{-E_a/RT} \frac{p}{1 + K_p p} c_{Kat} c_o \quad (44)$$

Die erhaltenen Raum-Zeit-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase sowie vom Einfluss des Verhältnisses der Volumenanteile von Propen beziehungsweise Synthesegas zur Katalysatorphase konnten durch diesen Modellierungsansatz sehr gut wiedergegeben werden. Es wurde gezeigt, dass im Wesentlichen der Stofftransport von Propen in die Katalysatorphase die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit limitiert, obwohl die scheinbare Aktivierungsenergie von 60 kJ mol^{-1} und die lineare Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit zu der Rh-Konzentration auf eine kinetisch limitierte Reaktion hindeuten. Für den untersuchten Fall galt also, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch die Mikrokinetik als auch durch den Stofftransport beeinflusst wird. Die Ha-Zahl muss demnach in einem Übergangsbereich zwischen einem kinetischen und Stofftransport-kontrolliertem Regime liegen ($Ha = 0,3 \dots 3$, vgl. Tabelle 8).

4. Experimentelle Durchführung der kinetischen Untersuchung von Mehrphasenreaktionen

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurden kinetische Untersuchungen zur Hydrierung von hauptsächlich Prenal und Citral im mehrphasigen System mit Ru(II)-TPPTS durchgeführt. Die Reaktionen wurden sowohl diskontinuierlich in einem Batch-Reaktor als auch in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor mit Einbauten untersucht. Zusätzlich wurde auch ein Mikro-Kapillarreaktor als Tool für kinetische Messungen in der Mehrphasenkatalyse entwickelt und getestet. Die verwendeten Reaktoren und Materialien sind im Anhang (Kap. 7.5) tabellarisch aufgelistet, eine ausführliche Beschreibung der Reaktoren und der Reaktionsführung folgt anschließend. Detailzeichnungen der Reaktoren zusammen mit Kalibriergeraden der Förderpumpen sind ebenfalls im Anhang aufgeführt (Kap. 7.6). Sämtliche Chemikalien bis auf TPPTS wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. TPPTS wurde von der Firma Celanese als wässrige Lösung (ca. 30 Ma%) geliefert. Diese wurde zunächst nacheinander im Rotationsverdampfer und im Trockenschrank eingetrocknet und das TPPTS als weißes Pulver erhalten.

4.1. Batch-Reaktor

4.1.1. Reaktoraufbau

Die Modellreaktionen (Hydrierung von Prenal und Citral) wurden zunächst im Batch-Verfahren untersucht. Neben der Optimierung des Reaktionssystems (pH-Wert, Lösungsmittel, $[Ru]/[P]$) standen vor allem kinetische Untersuchungen im Vordergrund.

Der Edelstahlreaktor der Firma *Parr* kann mit einem Reaktionsvolumen von 250 mL bis zu einem Druck von 200 bar und einer Temperatur bis 350 °C betrieben werden. Die Temperatur im Reaktorinneren wird dabei über ein Steuergerät kontrolliert. Der Rührer, wahlweise ein Schaufelrührer oder Gaseintragsrührer, ist über eine Magnetkupplung mit dem Rührmotor verbunden. Die Drehzahl wird ebenfalls über das Steuergerät kontrolliert und kann bis zu 2000 rpm erhöht werden. Als Gase stehen Argon und Wasserstoff zur Verfügung. Die Gasversorgung kann natürlich auf weitere Gase ausgeweitet werden, wie z.B. Luft oder Synthesegas. Während der

Reaktion wird der Druck über ein MFC nachreguliert. Hierzu dient ein Steuerrechner, über den der Druck während eines Versuches ständig gemessen und im Falle eines Druckabfalls über ein MFC die entsprechende Menge des verbrauchten Gases nachdosiert wird. Hierdurch kann sicher gestellt werden, dass die Reaktion trotz Abreaktion des Gases (z.B. Hydrierungsreaktion) isobar in einem Bereich von $\pm 0,1$ bar durchgeführt werden kann. Optional kann für die Reaktoren ein Teflon- oder Glaseinsatz benutzt werden, damit ausgeschlossen wird, dass die Reaktorwand katalytisch wirkt. Der Reaktor ist ebenfalls mit einer Probenentnahmevorrichtung ausgestattet, durch die eine zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufs über eine externe Messung (GC oder HPLC) ermöglicht wird. Die Wasserstoffverbrauchsmessung dient ebenfalls zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs.

4.1.2. Versuchsdurchführung

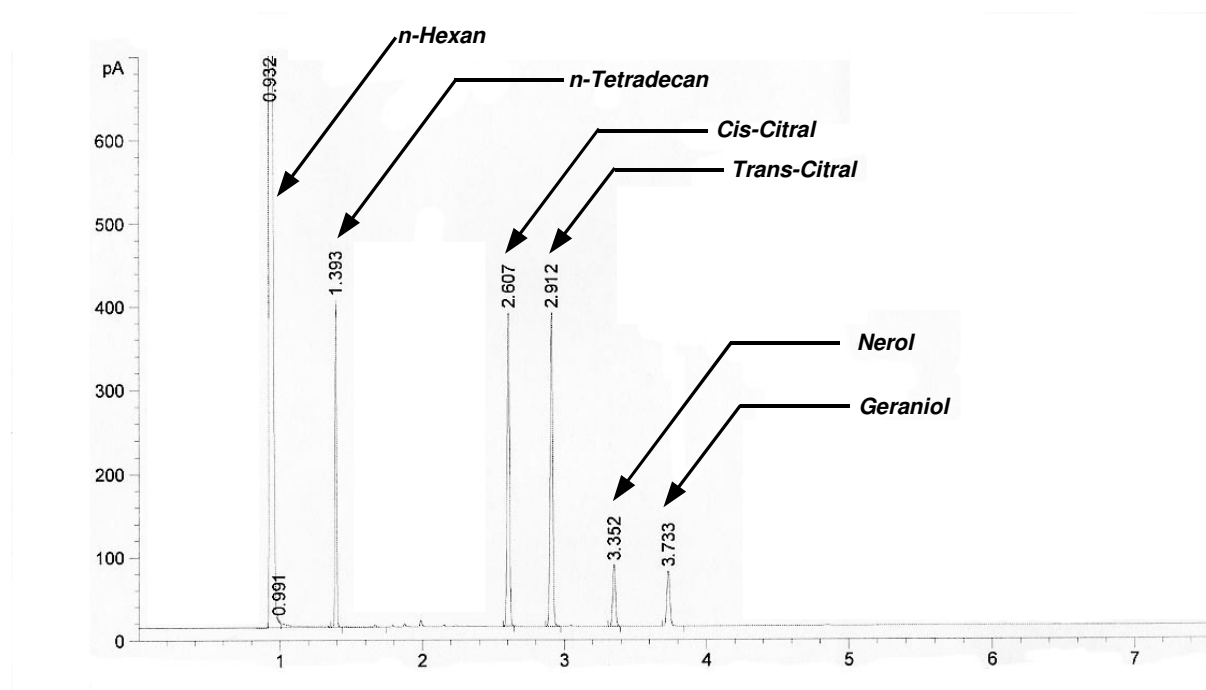
Die wässrige Katalysatorphase (75 mL) bestehend aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,005 M) und TPPTS (0,05 M) sowie die organische Phase (75 mL), in der das Prenal bzw. Citral (0,5 M) gelöst ist, werden zunächst in den Autoklaven gefüllt. Bei niedriger Röhrzahl (300...400 rpm) wird der Reaktor anschließend 3 mal mit Argon (20 bar) und 1 mal mit Wasserstoff (20 bar) gespült. Daraufhin wird die Temperatur-Steuerung eingeschaltet und der Reaktor auf die erwünschte Temperatur aufgeheizt. Danach wird der Reaktor mit Wasserstoffdruck beaufschlagt, die Röhrfrequenz erhöht (1500...2000 rpm) und somit die Reaktion in Gang gesetzt ($t = 0$). Die Druckregelung über den MFC wird über die Software zur Prozesskontrolle gestartet. Während der Reaktion können in regelmäßigen Abständen Proben für GC-Messungen entnommen werden. Nach Ablauf der Reaktion (ersichtlich aus der Wasserstoffverbrauchskurve, siehe z.B. Abbildung 31) wird die Temperatur-Steuerung ausgeschaltet, die Röhrfrequenz erniedrigt und die Reaktionsmischung über eine Kühlschleife im Reaktorinneren abgekühlt. Erst danach wird der Druck im Reaktor abgelassen.

Die Messungen zur Bestimmung von k_{La} -Werten wurden ebenfalls im Autoklaven stets bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt, da bei erhöhten Temperaturen die raschen Druck-Veränderungen (s.u.) zu starken Temperaturschwankungen geführt haben. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur des Lösungsmittels über die Kühlschleife im Reaktorinneren geregelt. Das Volumen des Lösungsmittels betrug immer 200 ml, damit der Gasraum über der Flüssigkeit so klein wie möglich war. Dies

erhöht die Genauigkeit der Messungen. Zunächst wurde das Lösungsmittel mit Argon gespült. Daraufhin wurde bei ausgeschaltetem Rührer der Reaktor mit Wasserstoffdruck (ca. 20 bar) beaufschlagt, einige Sekunden bis Druckkonstanz gewartet und der Wert notiert ($p_{H_2,0}$). Danach wurde der Rührer eingeschaltet und die Druckabnahme infolge des Gaseintrages in die flüssige Phase über mehrere Minuten bis zur Sättigung ($p_{H_2} = \text{konstant}$) gemessen. Der theoretische Hintergrund dieser Messmethode wurde bereits in Kap. 3.1.3 beschrieben.

4.1.3. Auswertung der GC-Chromatogramme

Der Umsatzgrad wurde gaschromatographisch über die Analyse der organischen Phase bestimmt. Hierfür wurden zunächst die Retentionszeiten der Edukte und möglicher Reaktionsprodukte über Referenzproben ermittelt (Abbildung 22). Informationen zu der eingesetzten Trennsäule sowie zu den Analysebedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet (Tabelle 12).



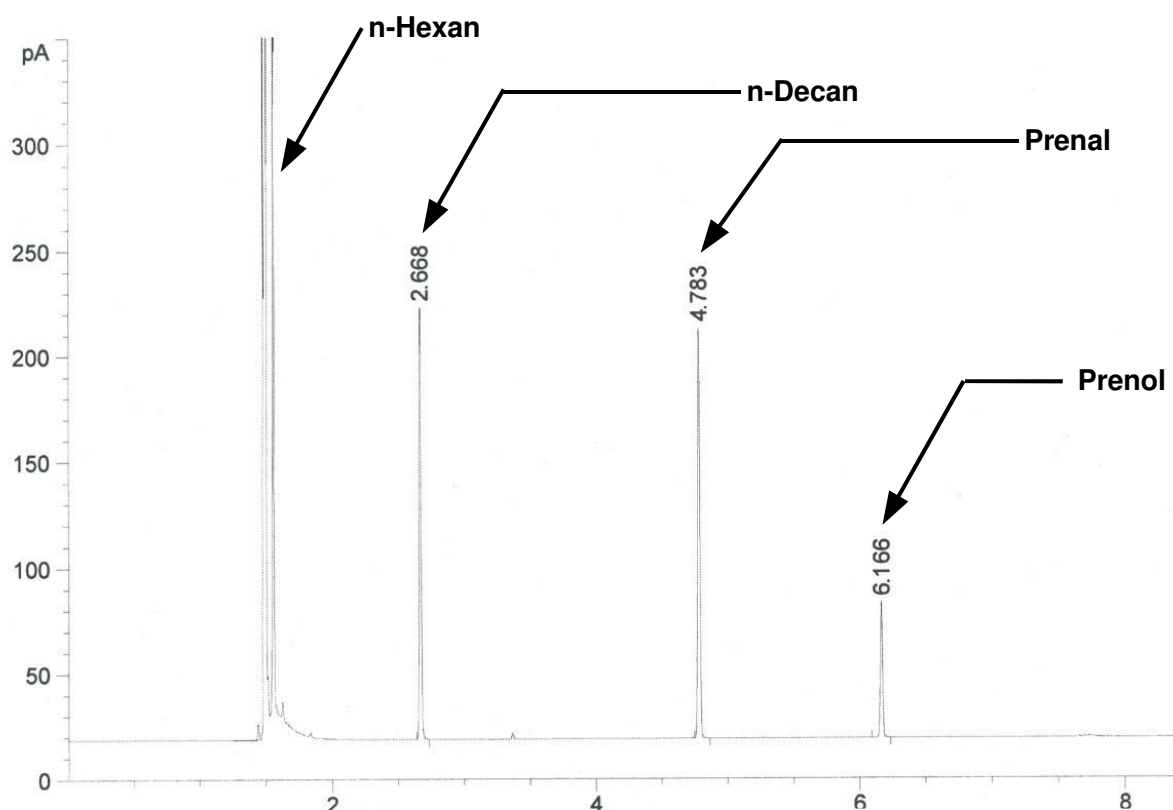


Abbildung 22 Beispiel-Chromatogramme mit der externen GC; (oben) Edukt- und Produktpeaks bei der Hydrierung von Citral; (unten) Edukt- und Produktpeaks bei der Hydrierung von Prenal.

Tabelle 12 Trennsäule und GC-Analysenbedingungen.

	Prenal-Hydrierung	Citral-Hydrierung
Trennsäule	J&W DB-WAX (L = 30 m, d _i = 250 µm, d _{Film} = 0,25 µm)	J&W DB-WAX (L = 30 m, d _i = 250 µm, d _{Film} = 0,25 µm)
Ofen-Temperatur	45 °C → 145 °C (10 K min ⁻¹) → 145 °C (1 min)	140 °C → 175 °C (5 K min ⁻¹) → 175 °C (1 min)
Injektor-Temperatur	300 °C	300 °C
Kapillar-Druck	2,693 bar	2,541 bar
Split-Verhältnis	50:1	25:1
Split-Flow	274,8 mL min ⁻¹	80,9 mL min ⁻¹
Total-Flow	282,7 mL min ⁻¹	86,6 mL min ⁻¹
Trärgas	Helium	Helium
Detektor	FID	FID
Detektor-Temperatur	250 °C	260 °C
Wasserstoff-Flow	40 mL min ⁻¹	40 mL min ⁻¹
Luft-Flow	450 mL min ⁻¹	450 mL min ⁻¹
Makeup-Gas	Stickstoff	Stickstoff
Makeup-Flow	45 mL min ⁻¹	45 mL min ⁻¹

Da die Selektivität mit dem eingesetzten Katalysatorsystem bei pH 7,0 bezüglich der ungesättigten Alkohole fast 100% beträgt, wurde zur Bestimmung des Umsatzes der organischen Phase vor Beginn der Reaktion ein interner Standard beigemischt. Der Standard sollte chemisch inert sein und nach Möglichkeit einen ähnlichen Siedepunkt

wie das Edukt aufweisen. Bei der Hydrierung von Prenal (Sdp. = 136 °C) wurde n-Decan (Sdp. = 174 °C) und bei der Hydrierung von Citral (Sdp. = 228 °C) n-Tetradecan (Sdp. = 253 °C) als interner Standard zugesetzt. Auf eine Kalibrierung der GC-Signale konnte dadurch verzichtet werden. Die wässrige Phase wurde im Regelfall nicht analysiert, damit die stationäre Phase auf der GC-Säule nicht beschädigt wurde. Sämtliche Proben wurden vor der Injektion mit dem Lösungsmittel verdünnt (Probe : LM = 1 : 9).

Zunächst wurde die Einbauprobe untersucht, um die Peakfläche des internen Standards ($A_{St,0}$) zu ermitteln. Daraufhin wurde die eigentliche Probe nach der Zeit t untersucht und die Peakfläche des Edukts $A_{Edukt,t}^*$ über $A_{St,0}$ und $A_{St,t}$ auf die Einbauprobe normiert ($A_{Edukt,t,n}$) (Glg. 45).

$$A_{Edukt,t,n} = \left(\frac{A_{St,0}}{A_{St,t}} \right) \cdot A_{Edukt,t} \quad (45)$$

Die Konzentration des Edukts in der organischen Phase wurde dann nach folgendem Ansatz berechnet:

$$c_{Edukt,t} = c_{Edukt,0} \cdot \left(\frac{A_{Edukt,t,n}}{A_{Edukt,0}} \right) \quad (46)$$

Der Umsatz beträgt damit:

$$X = \frac{c_{Edukt,0} - c_{Edukt,t}}{c_{Edukt,0}} \cdot 100 [\%] \quad (47)$$

Die in dieser Arbeit angegebenen Selektivitäten wurden nach der folgenden Formel berechnet (Glg. 48), wobei $\sum_n A_n$ die Summe aller Peakflächen der entstandenen Produkte darstellt.

$$S_i = \frac{A_i}{\sum_n A_n} \cdot 100 [\%] \quad (48)$$

* Dies entspricht bei der Citral-Hydrierung der Summe aus *cis*- und *trans*-Citral.

Auf die Ermittlung stoffspezifischer Korrekturfaktoren wurde verzichtet, da im Regelfall die Selektivität zum ungesättigten Alkohol sehr hoch war (> 95%). Somit wurden für die Peakflächen in Glg. 48 im Wesentlichen die der isomeren ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol bzw. Prenol eingesetzt.

4.2. *Kontinuierlich betriebener Rohrreaktor mit externer Rückführung*

Der Kreislaufreaktor (Abbildung 23) ist so konzipiert, dass die Reaktion in einem Strömungsrohrreaktor stattfindet. Hierfür werden die drei Phasen (wässrige, organische und Gasphase) über separate Leitungen in den Rohrreaktor geführt. Durch statische Mischer, deren Geometrie unten genauer erläutert ist, findet eine intensive Durchmischung des G/L/L-Systems statt, wodurch die Reaktion in Gang gesetzt wird. Anschließend koaguliert in einem Phasenseparator die disperse organische Phase und bildet eine zusammenhängende Phase über der wässrigen Katalysatorphase. Ein kleiner Teil der organischen Phase wird aus der Anlage entnommen und der größere Teil wieder zum Reaktor zurückgeführt. Die wässrige Katalysatorphase wird vollständig im Kreislauf gefahren. Das überschüssige Gas wird über einen MFC aus dem Reaktionssystem kontrolliert entfernt, so dass keine starken Druckschwankungen auftreten. Der Phasenseparator dient auch als Vorratsgefäß sowohl für die Katalysatorphase als auch für die organische Phase, da er ein größeres Volumen einnimmt als der Reaktor. Diese Art der Reaktionsführung ist aber notwendig, da die Koagulationszeit je nach eingesetzter Lösungsmittel-Kombination eine gewisse Zeit im Phasenseparator in Anspruch nimmt. Andernfalls kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Katalysatorphase zusammen mit der organischen Produktphase aus dem Reaktionssystem entfernt wird. Die Zusammensetzung der Produktphase wird mittels gaschromatographischer online-Analytik in regelmäßigen Abständen (10 min) untersucht. Der Reaktionsverlauf kann somit sehr genau verfolgt werden. In dem Maße wie die Produktphase aus dem Reaktionssystem ausgeschleust wird, muss über eine HPLC-Pumpe ein Edukt-Strom in den Reaktor zudosiert werden, um eine kontinuierliche Betriebsweise des Reaktors zu garantieren. Die im Kreislauf geführte wässrige Katalysatorphase sollte ebenfalls frei von organischen Phasenanteilen sein, damit sicher gestellt ist, dass die Reaktion nur im Reaktor stattfindet und nicht zusätzlich in den Leitungen. Die

Rückführung der organischen Phase erfolgt daher ebenso über eine getrennte Leitung.

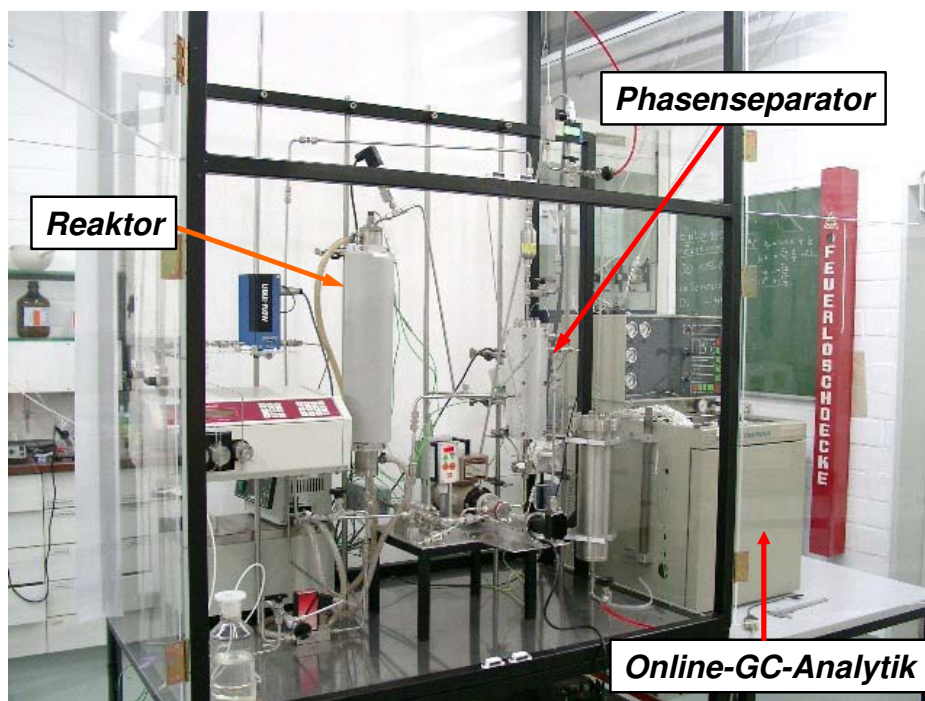
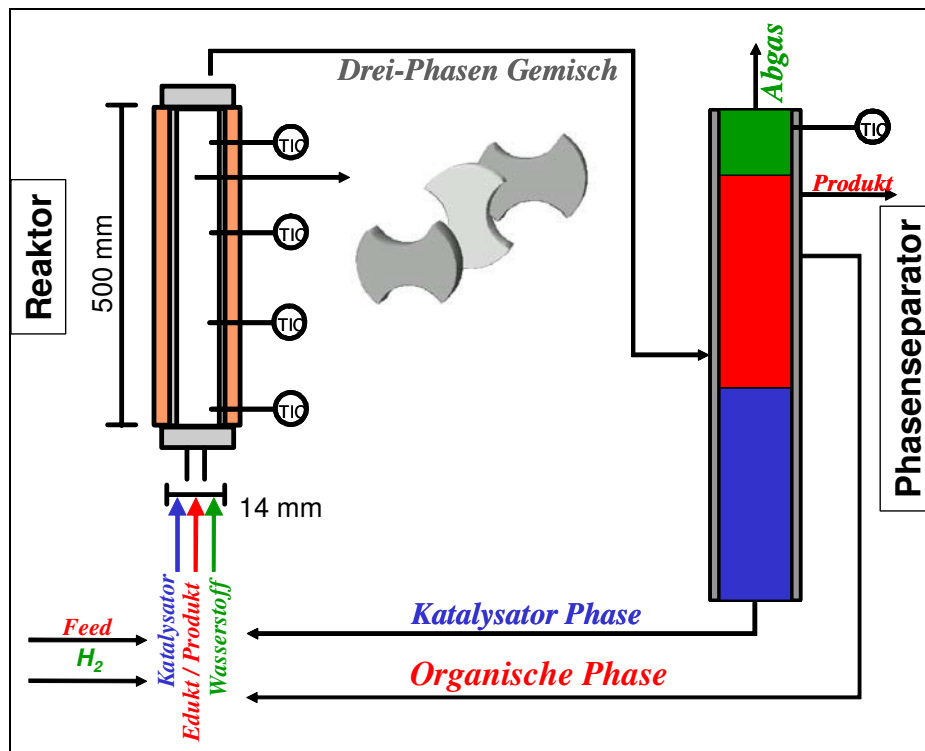


Abbildung 23 (oben) Schematische Darstellung des Kreislaufreaktors; (unten) Photo des Kreislaufreaktors; Verfahrenstechnische Zeichnung: s. Anhang (Kap. 7.6).

Einige wichtige Spezifikationen der Reaktionsanlage sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die Prozesskontrolle der Reaktionsanlage einschließlich der online-GC-Analytik wird über einen Steuerrechner geregelt (Softwareentwicklung: Dipl.-Ing. Martin Lucas). Neben dem Anlagendruck und den Temperaturen im Reaktorinneren sowie im Phasenseparator können sämtliche Volumenströme aufgezeichnet und zum Teil geregelt werden (Wasserstoff-Zustrom und -Abgas). Der in den Reaktor eindosierte Volumenstrom des Wasserstoffs wird über einen MFC kontrolliert. Als Gasablassventil am Phasenseparator dient ebenfalls ein MFC, der in Abhängigkeit des eingestellten und gemessenen Druckes das überschüssige Gas durchlässt. Der Anlagen-Druck wird dabei über einen Druckmessumformer in ein elektrisches Signal umgewandelt. Daneben werden der Edukt-Strom über die HPLC-Pumpe sowie die Kreislaufströme der Katalysatorphase und der organischen Phase während der gesamten Versuchsdauer aufgezeichnet. Deren Sollwerte müssen an den jeweiligen Kreislaufpumpen bzw. an der HPLC-Pumpe manuell eingestellt werden.

Tabelle 13 Spezifikationen des Kreislaufreaktors.

p [bar]	1...40	V_{H2} [mL min⁻¹]	0...1000
T [°C]	RT...80	V_{Feed} [mL min⁻¹]	0...10
V_{aq} [mL min⁻¹]	0...2000	V_{org} [mL min⁻¹]	0...250

4.2.1. Reaktor

Eine Detailzeichnung des Rohrreaktors kann der Abbildung 24 entnommen werden. Dieser besteht wahlweise aus Glas oder Edelstahl mit einem Netto-Reaktorvolumen von 61 mL. In Abhängigkeit der eingesetzten Mischer kann dieser Wert geringfügig variieren. Neben einem statischen Mischer kann die Vermischung im Reaktor auch mit Hilfe von Füllkörpern gestaltet werden. Der Reaktor wird mit Wasser beheizt und kann daher nur bis zu einer Temperatur von ca. 80°C eingesetzt werden. Die Temperatur im Inneren des Reaktors wird über 4 Punkte in Längsrichtung mit Hilfe von Thermoelementen gemessen, so dass zusätzlich ein Temperatur-Profil des Reaktors erstellt wird. Die organische sowie die wässrige Katalysatorphase werden kurz vor dem Einlass in den Reaktor über ein T-Stück miteinander vermischt und gelangen in den Reaktor. Der Wasserstoff wird über eine separate Zuleitung in den Reaktor geführt und passiert dabei eine Metallfritte, so dass der Dispersionsgrad des Wasserstoffs erhöht wird. Für die intensive Vermischung des G/L/L-Gemisches

sorgen Mischerplatten definierter Geometrie, die in einem bestimmten Abstand voneinander (5,0 mm) in Längsrichtung angeordnet sind. Die Mischerplatten sowie die Abstandshalter sind dabei auf dem Thermoelementführungsrohr angebracht, wobei die in der Abbildung 24 dargestellten Mischerplatten vom Typ *Doppelbeil* jeweils um 90° zueinander verdreht sind. Dadurch soll der Verwirbelungsgrad des Mehrphasensystems erhöht werden.

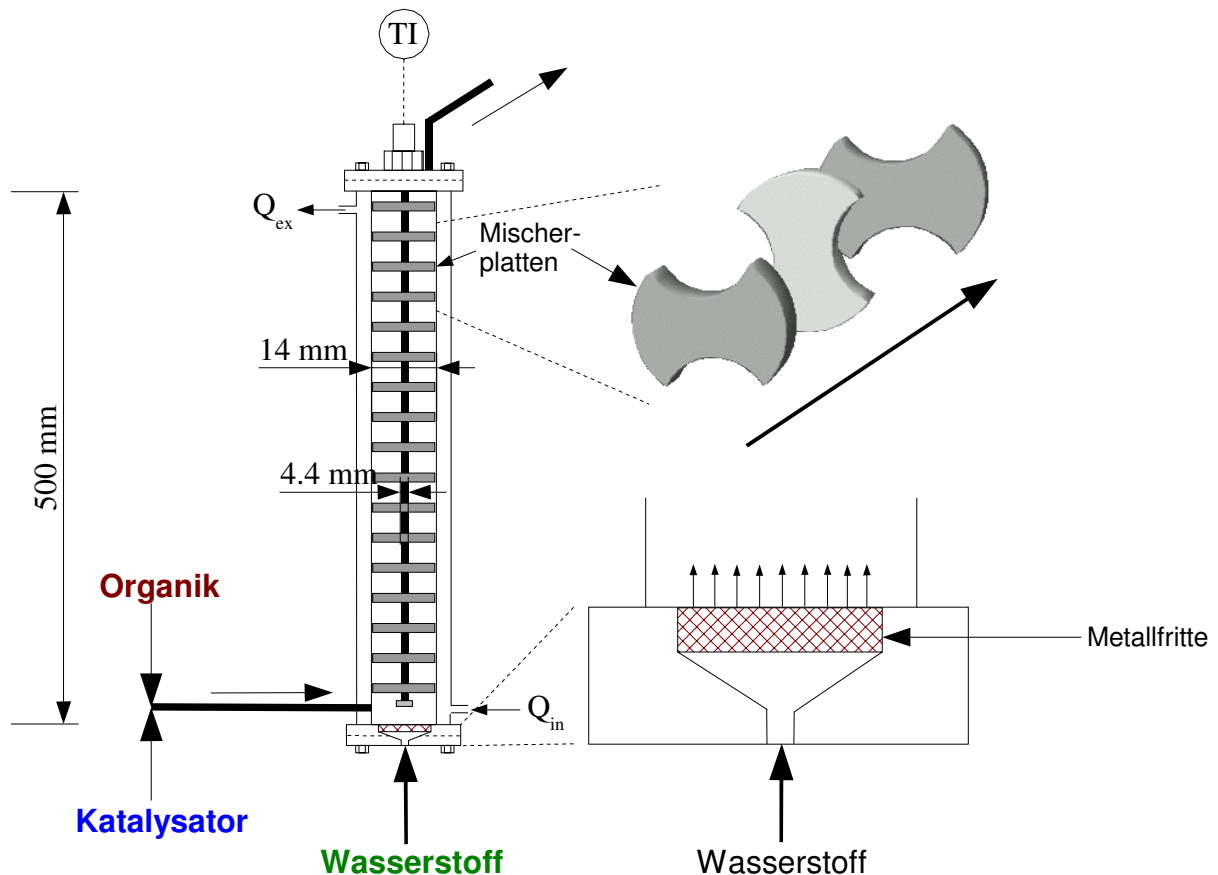


Abbildung 24 Detailzeichnung der Rohrreaktors und der unmittelbaren Peripherie.

Der Glasreaktor ist bis maximal 5 bar ausgelegt und kann zusätzlich für Untersuchungen des Phasenverhaltens eingesetzt werden. Der Edelstahlreaktor ist zwar bis zu einem Druck von 80 bar ausgelegt, allerdings kann die Gesamtanlage nur bis max. 40 bar betrieben werden, da die Kreislaufpumpenköpfe hier den limitierenden Faktor darstellen.

4.2.2. Phasenseparator

Das G/L/L-System, bestehend aus Katalysatorphase, der organischen Phase und der Gasphase, wird im Phasenseparator (s. Abbildung 25) aufgrund von

Dichteunterschieden kontinuierlich in die einzelnen Phasen aufgetrennt und die Katalysatorphase wieder vollständig zum Reaktor zurückgeführt. Der Phasenseparator sitzt in einem Heizblock aus Aluminium, worin insgesamt 4 Heizpatronen (jeweils 100 W Leistung) betrieben werden. Die Temperatur des Phasenseparators wird an die des Reaktors angepasst, um ein Abkühlen der Reaktionsmischung zu verhindern. Wie schon oben genannt, besitzt der Phasenseparator ein größeres Innenvolumen (368 mL) als der Reaktor (61 mL), so dass die Verweilzeit hier größer ist als im eigentlichen Reaktor. Dies ist für eine saubere Auftrennung zwischen der organischen Phase und der Katalysatorphase zwingend. Dabei ist die Koaleszenzzeit der organischen Phase, die vorher im Reaktor in der kontinuierlichen Phase dispers verteilt ist, der limitierende Faktor.

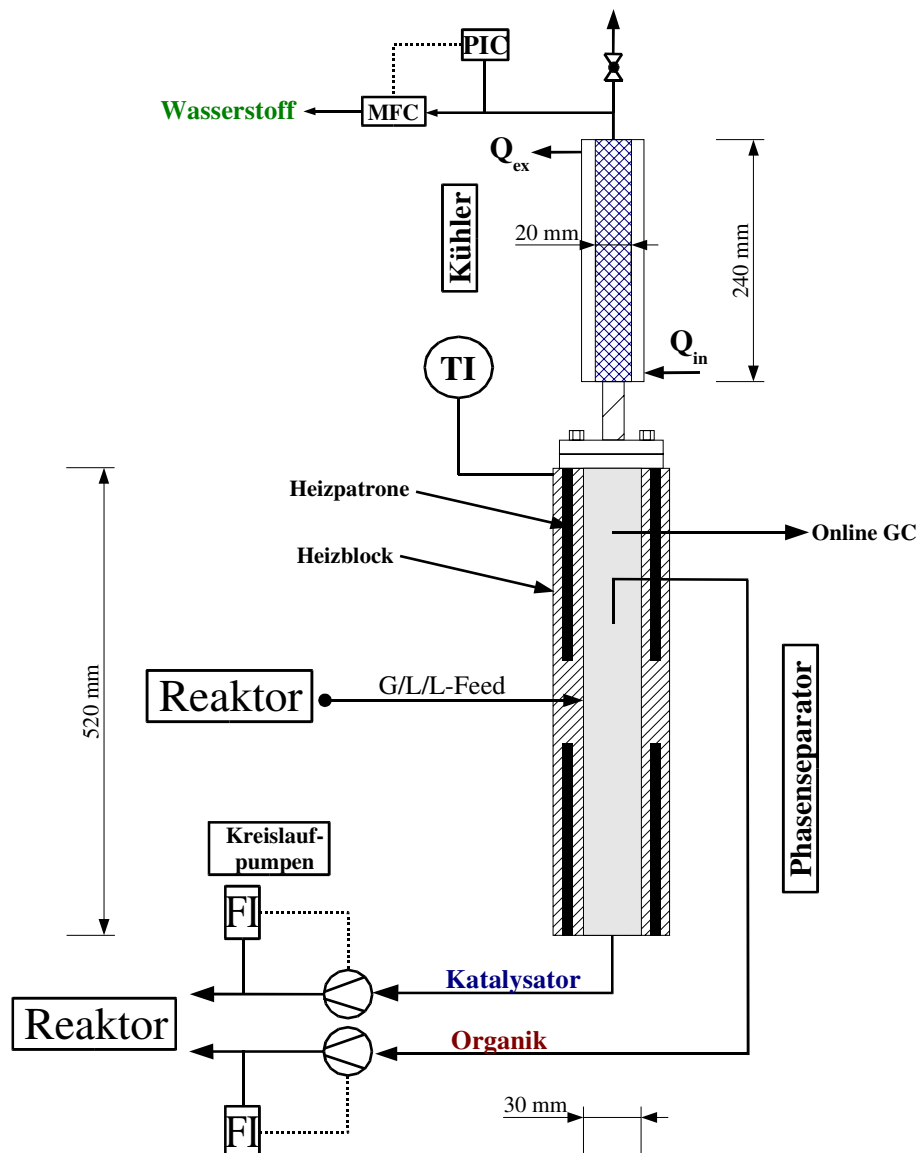


Abbildung 25 Detailzeichnung des Phasenseparators mit kontrolliertem Gasablasssystem.

In der Regel wurden die Versuche mit n-Hexan als organisches Lösungsmittel durchgeführt. Der Polaritäts- und Dichteunterschied zu Wasser ist dabei so groß, dass innerhalb von wenigen Sekunden eine vollständige Phasenseparation gelingt. Nur ein geringer Anteil der organischen Phase, die oberhalb der wässrigen Katalysatorphase koagulierte, wird aus dem Reaktionssystem entfernt. Dieser Produktstrom wird in regelmäßigen Abständen (10 min) über eine online gekoppelte GC analysiert und gelangt anschließend in einen Auffangbehälter. Der größere Teil der organischen Phase (Rücklaufverhältnis = 17:1) wird zusammen mit der Katalysatorphase über zwei getrennte Leitungen und Kreislaufpumpen in den Reaktor zurückgepumpt. Die Volumenströme, die auch die Hydrodynamik im Reaktor festlegen, können dabei sehr genau eingestellt werden (Relative Abweichung: 5%). Die Gasphase wird kontrolliert über einen MFC abgelassen, wobei der Anlagendruck konstant gehalten wird. Diese Steuerung wird vollautomatisiert durchgeführt. Um möglichst wenig Lösungsmittel im Abgasstrom zu verlieren, muss die Gasphase vorher einen Kühler passieren, der über einen Kryostaten gekühlt wird. Füllkörper im Inneren des Kühlers sorgen zusätzlich für eine erhöhte Wärmeaustauschfläche.

4.2.3. Gasversorgung

Derzeit sind an den Kreislaufreaktor eine Argon- sowie eine Wasserstoff-Gasflasche angeschlossen. Die Versorgung kann allerdings jederzeit auf weitere Gase erweitert werden. In einigen Testversuchen wurde auch eine zusätzliche Synthesegasflasche an die Anlage angeschlossen.

Der Gesamtdruck der Anlage wird über einen elektronischen Druckmessumformer gemessen und zum Steuerrechner übermittelt. Die Anlage wird zunächst über ein Nadelventil gespült und ebenfalls mit einem bestimmten Anlagendruck (2,5 bis 20 bar Schutzgas oder Reaktionsgas) beaufschlagt. Während der Reaktion wird über einen MFC kontinuierlich Reaktionsgas durch den Rohrreaktor gefördert, um den Stoffaustausch zu intensivieren. Damit der Anlagendruck hierdurch nicht stetig zunimmt, muss über einen weiteren MFC am Phasenseparator der nicht umgesetzte Anteil des Reaktionsgases wieder abgelassen werden. Dies geschieht automatisiert in Abhängigkeit von dem momentanen Anlagendruck. Während der gesamten Versuchsdauer kann dabei der Druck relativ genau justiert werden ($\pm 0,2$ bar).

4.2.4. Online GC-Analytik

Der aus dem Phasenseparator entnommene Produktstrom wird über ein beheiztes 6-Port-Ventil mit einem Probenvolumen von 1 μ L geleitet (140°C), das in regelmäßigen Abständen (10 min) in den Trägergasstrom der GC geschaltet wird. Letzterer wird ebenfalls auf 140°C vorgeheizt und führt direkt zum beheizten Injektor des Gaschromatographen (300°C). Das Umschalten des 6-Port-Ventils erfolgt pneumatisch und wird über den Steuerrechner kontrolliert. Bezüglich der eingesetzten Trennsäule und des Temperatur-Programms sei auf die Daten in der Tabelle 12 verwiesen. Da der Trägergas-Strom im Laufe der Untersuchungen ständig verändert wurde, stimmen die Retentionszeiten mit denen aus der Abbildung 22 nicht mehr überein (s. Abbildung 26). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über einen Integrator, der allerdings relativ ungenaue Werte liefert.

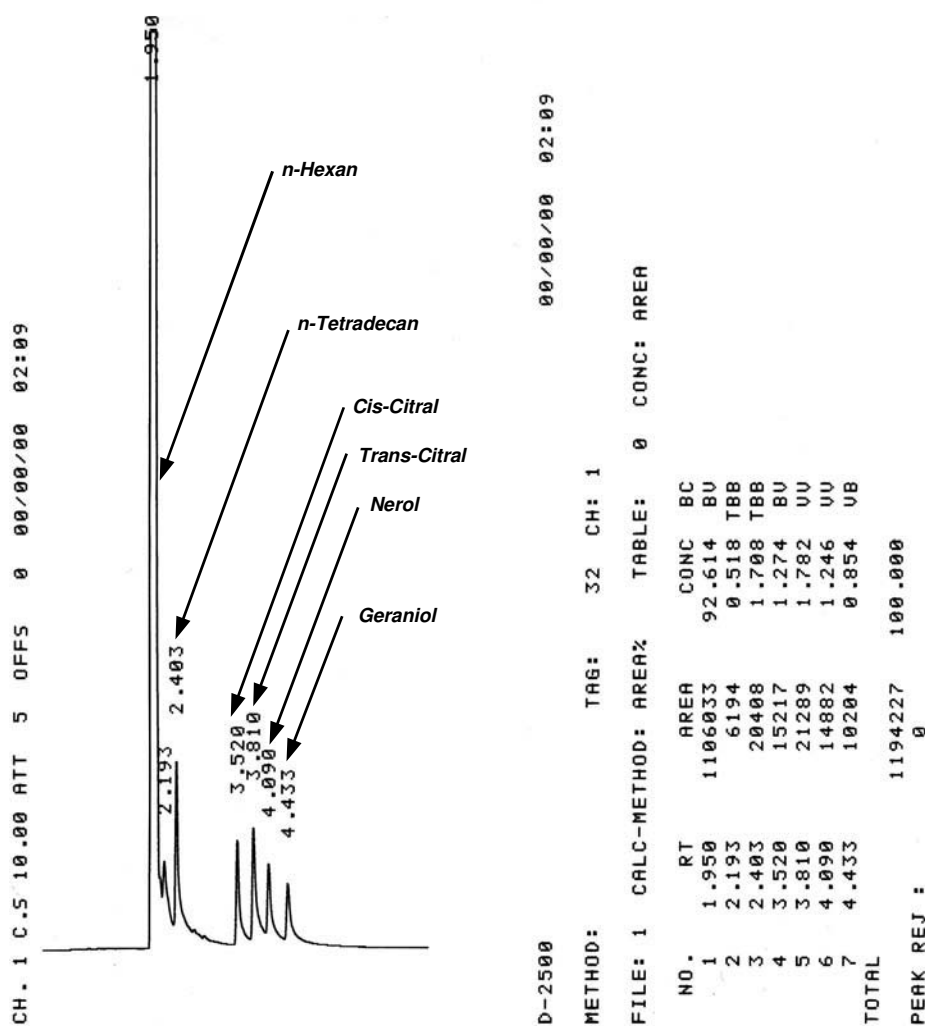


Abbildung 26 Beispiel-Chromatogramm der online-GC; Edukt- und Produktpeaks bei der Hydrierung von Citral.

Daher dient die online GC-Analytik lediglich dazu, die stationäre Betriebsweise der Anlage zu überprüfen. Zur Ermittlung des genauen Umsatzes und der Selektivität werden zusätzliche Proben entnommen, die mit Hilfe der externen GC (s. Kap. 4.1.3) untersucht werden.

4.2.5. Versuchsdurchführung

a) Hydrierung:

Bezüglich der nachfolgenden Erläuterungen sei auf das verfahrenstechnische Fließbild des Kreislaufreaktors im Anhang verwiesen (Kap. 7.6). Im Kreislaufreaktor wurde hauptsächlich die Hydrierung von Citral mit dem Ru(II)-TPPTS Katalysator untersucht. Die wässrige Katalysatorlösung (200 mL; pH 7,0), bestehend aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,005 M; 0,208 g) und TPPTS (0,05 M; 5,68 g), wurde zunächst über die Auf-/Zu-Ventile V3 und V4 in den Phasenseparator eingefüllt und die Kreislaufrpumpe für die Katalysatorphase eingeschaltet ($\text{LFI1} = 300 \text{ mL min}^{-1}$). Die wässrige Phase wurde anschließend über die Auf-/Zu-Ventile V1 und V2 sowie über die Nadelventile NV1 und NV2 3 mal mit Argon und 1 mal mit Wasserstoff gespült (jeweils 5 bar; PI1). Dem folgte ebenfalls über das Nadelventil NV1 eine Druckbeaufschlagung mit Wasserstoff (5 bar). Zusätzlich floss über den MFC (MFC1) Wasserstoff mit einem Volumenstrom von 70 mLn min^{-1} in den Reaktor. Damit der Anlagendruck konstant blieb, wurde am Phasenseparator die Druckregelung über den zweiten MFC (MFC2) aktiviert. Daraufhin wurden der Thermostat und das Temperatur-Steuergerät zur Aufheizung von Reaktor und Phasenseparator eingeschaltet (TI1-4, TIC5, $T = 60^\circ\text{C}$). Der Abgasstrom am Kopf des Phasenseparators wurde über den Kryostaten gekühlt (0 bis 5°C). Die Katalysatorlösung wurde dann bei 60°C unter Wasserstoffdruck 1 h lang vorreduziert, damit sich die aktive Katalysatorspezies bilden konnte (erkennbar am Farbumschlag der Katalysatorphase von tiefgrün nach gelb). Danach wurde der Reaktor über das Nadelventil NV2 wieder entgast und 300 mL n-Hexan Lösung mit Citral (0,25 M) und n-Tetradecan (interner Standard für GC-Messungen) wurde über die Ventile V3 und V4 in den Phasenseparator eingefüllt. Für jeden Versuch wurde etwa 1 L Citral-Lösung (43 mL Citral und 10 mL n-Tetradecan mit n-Hexan auf 1 L aufgefüllt) vorbereitet und vor dem Einfüllen in die Anlage ca. 15 min lang im Ultraschallbad behandelt, um den darin gelösten Sauerstoff zu entfernen. Daraufhin wurde die Kreislaufrpumpe für die organische Phase aktiviert ($\text{LFI2} = 50 \text{ mL min}^{-1}$), der Druck im

Reaktor wieder über das Nadelventil NV1 erhöht ($p_{H_2} = 2,5$ bis 20 bar), die Wasserstoffzudosierung über das MFC1 auf 100 mL min^{-1} eingestellt und die HPLC-Pumpe eingeschaltet. Im Regelfall betrug der Edukt-Strom 3 mL min^{-1} (LFI3). Während der Reaktion wurde in regelmäßigen Abständen (10 min) die Reaktionsmischung über die online-GC analysiert. Bei konstantem Betrieb aller Anlagenteile wurde nach ca. 2 h ein stationärer Zustand erreicht, wobei die Anlage danach noch weitere 2 h betrieben wurde. Zusätzlich zur online-Analytik wurden über das Nadelventil NV4 Proben entnommen und diese über die externe GC analysiert.

b) Hydroformylierung:

Im Rahmen des BMBF-Leuchtturmprojektes „Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse“ wurde auch ein Modell-Reaktionssystem eines Projektpartners[†] über einen längeren Zeitraum in kontinuierlichem Betrieb untersucht. Dabei handelte es sich um die Hydroformylierung von 1-Octen zu Nonanal mit einem Rh(I)-Komplex [124]. Als Ligand wurde ein Biphosphit-Ligand (BIPHEPHOS) eingesetzt, der vom Projektpartner bereitgestellt wurde. Die Reaktion wird im Mehrphasensystem Propylencarbonat (Katalysatorphase) (L) / iso-Dodecan (L) / Synthesegas (G) durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurde die Anlage über die Nadelventile NV1 und NV2 dreimalig mit Argon ausgespült. 0,342 g $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (1,3 mmol) wurden anschließend in 260 mL Propylencarbonat suspendiert und auf 60°C erwärmt ($[\text{Rh}] = 0,005 \text{ M}$). Beim Erhitzen löste sich der Rhodium-Precursor auf; es entstand eine klare gelbe Lösung. Nach der Zugabe von 5,20 g BIPHEPHOS (6,6 mmol) intensivierte sich die Farbe der Lösung ($[\text{Rh}]/[\text{P}] = 1/10$). 200 mL der Katalysatorphase wurden über die Ventile V3 und V4 in den auf 80°C vorgeheizten Phasenseparator eingefüllt (TIC5) und die Kreislaufrumpe der Katalysatorphase bei 300 mL min^{-1} in Betrieb genommen (LFI1). Daneben wurde in 1 L iso-Dodecan eine 0,1 M (15,7 mL) 1-Octen Lösung mit 20 mL n-Heptan als interner Standard für die GC-Analytik vorbereitet. Nach dem Entgasen (15 min im Ultraschallbad) wurden 280 mL dieser Lösung über V3 und V4 in den Phasenseparator eingefüllt und die Kreislaufrumpe der organischen Phase auf 50 mL min^{-1} eingestellt (LFI2). Die verbleibende Substrat-Lösung wurde über die HPLC-Pumpe kontinuierlich während des Versuchs mit 1 mL min^{-1} in die Anlage zudosiert (LFI3). Die Anlage wurde über das Nadelventil NV1 mit einem Synthesegas-Druck von 10 bar ($x_{H_2} = x_{CO} = 0,5$)

[†] Prof. Dr. Arno Behr, Lehrstuhl für Technische Chemie A, Universität Dortmund.

beaufschlagt (PI1). Der MFC (MFC1) für die Zudosierung des Synthesegases wurde auf 100 mL min^{-1} eingestellt und der Versuch damit gestartet.

c) Bestimmung von Bläschen-/Tröpfchengrößen

Die Bestimmung der Bläschen- und Tröpfchengrößen unter Versuchsbedingungen erfolgte im Glasreaktor photographisch. Hierfür wurden die Reaktionen mit unterschiedlichen Mischertypen oder im Leerrohr bei maximal $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$ durchgeführt. Die zeitlich aufgelösten Momentaufnahmen des G/L/L-Gemisches wurden mit einer Digitalkamera *Casio QV-4000* aufgenommen. Dabei diente ein TV-Monitor zur besseren Fokussierung der Kamera-Einstellungen. Die erhaltenen Bilder wurden anschließend mit der Software *Lince*[‡] bezüglich Bläschen- und Tröpfchengrößen-Verteilung statistisch ausgewertet.

4.2.6. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit im Kreislaufreaktor

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte nach folgendem Schema (Abbildung 27, [75]).

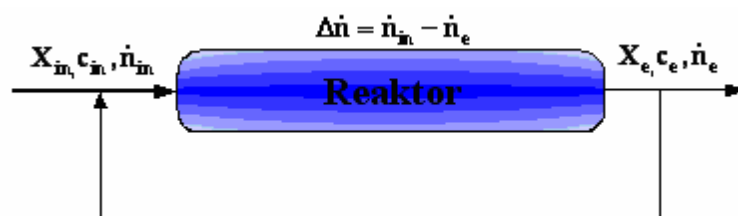


Abbildung 27 Vereinfachtes Schema des Reaktors zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit [75].

Über die GC-Analytik wurde zunächst der Umsatz an Citral am Reaktorausgang (X_e) ermittelt (s. 4.1.3). Darüber wurde anschließend die Citral-Konzentration beziehungsweise der Stoffmengenstrom an Citral am Reaktorausgang berechnet (Glg. 49):

$$c_e = c_0 - \frac{X_e}{100} \cdot c_0 \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_e = c_e \cdot \dot{V}_{\text{org}} \quad (49)$$

[‡] Freeware des Material- und Geowissenschaftlichen Fachbereichs der Technischen Universität Darmstadt.

Der Umsatzgrad am Reaktoreingang wird unter Berücksichtigung des Rücklaufverhältnisses (φ) ($= \dot{V}_{\text{org}} / \dot{V}_{\text{Feed}}$) nach folgendem Ansatz berechnet:

$$X_{\text{in}} = \frac{\varphi}{\varphi + 1} X_e \quad (50)$$

Für die Konzentration des Citrals und seinem Stoffmengenstrom am Eingang des Reaktors gilt dann analog:

$$c_{\text{in}} = c_0 - \frac{X_{\text{in}}}{100} \cdot c_0 \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{\text{in}} = c_{\text{in}} \cdot \dot{V}_{\text{org}} \quad (51)$$

Über die Differenz der Stoffmengenströme am Reaktoreingang und -ausgang wird dann die Stoffmenge an Citral bestimmt, die im Reaktor umgesetzt wurde. In einem weiteren Schritt wird das Reaktorvolumen ermittelt, das für die organische Phase abzüglich der Volumenanteile der Gasphase und der Katalysatorphase zur Verfügung steht ($V_{\text{r,org}}$). Hierzu muss zunächst der Volumenanteil der organischen Phase (ϵ_{org}) berechnet werden (Glg. 52).

$$\epsilon_{\text{org}} = \frac{\dot{V}_{\text{org}}}{\left[\dot{V}_{\text{aq}} + \dot{V}_{\text{org}} + \left(\frac{\dot{V}_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}} \right) \right]} \quad (52)$$

Multipliziert mit $V_{\text{r,netto}}$, das sich aus dem Gesamt-Reaktorvolumen (74,6 mL) abzüglich des Mischervolumens (von der Mischerform abhängig) ergibt, erhält man schließlich das für die organische Phase relevante Reaktorvolumen.

$$V_{\text{r,org}} = \epsilon_{\text{org}} \cdot V_{\text{r,netto}} \quad (53)$$

Für die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (r) folgt damit:

$$r = \frac{\Delta \dot{n}}{V_{\text{r,org}}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right] \quad (54)$$

4.3. Mikro-Kapillarreaktor

4.3.1. Aufbau der Anlage

Der Aufbau der Kapillar-Mikroreaktionsanlage ist schematisch in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Eine Detailzeichnung kann dem Anhang entnommen werden (Kap. 7.6).

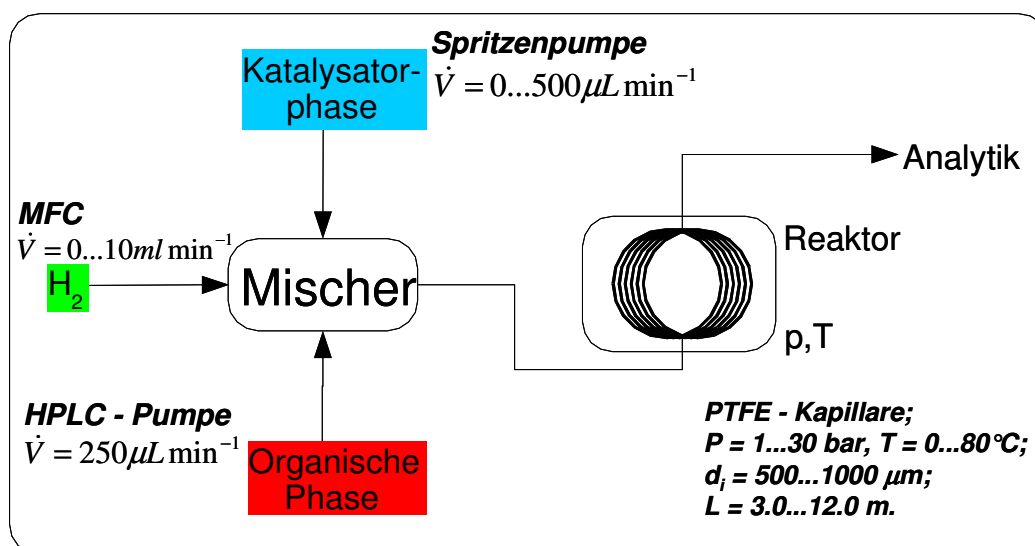


Abbildung 28 Schematische Darstellung des Kapillarreaktors.

Kernstück der Anlage ist eine PTFE-Kapillare, die zur Visualisierung des Strömungsverhaltens eingesetzt wurde und in einem Druckbereich von bis zu 30 bar eingesetzt werden kann. Es besteht die Möglichkeit, das Strömungsverhalten in der Kapillare photographisch bezüglich Länge der Plugs und spezifischer Austauschfläche auszuwerten. Wahlweise wurden dabei drei verschiedene Kapillaren mit Innendurchmessern von jeweils 500 µm, 750 µm und 1000 µm eingesetzt. Die Längen der Kapillaren (3, 6 und 12 m) wurden jeweils so an die jeweiligen Innendurchmesser angepasst, dass das Reaktionsvolumen sehr ähnlich war (2,36 bis 2,65 mL). Die organische sowie die wässrige Phase wurden über getrennte Zuleitungen zunächst bei Abwesenheit von Wasserstoff in einem ersten T-Stück der Firma Valco (Mischer 1) zusammengeführt (Abbildung 29). Dabei wurde die organische Phase über eine HPLC-Pumpe mit einer Fließgeschwindigkeit von 250...275 µL min⁻¹ gefördert, während für die Zudosierung der wässrigen Phase eine Kolbenpumpe mit einem Kolbenvolumen von 100 mL und einer Fördermenge kleiner 500 µL min⁻¹ eingesetzt wurde. Die zusammengeführten flüssigen Phasen wurden

anschließend über ein weiteres T-Stück der Firma Valco (Mischer 2) mit dem Wasserstoff in Kontakt gebracht. Die Fließgeschwindigkeit von Wasserstoff betrug bei Normalbedingungen $0...10 \text{ mLn min}^{-1}$. Der Innendurchmesser der beiden Mischer wurde jeweils an den Innendurchmesser der eingesetzten Kapillaren angepasst.

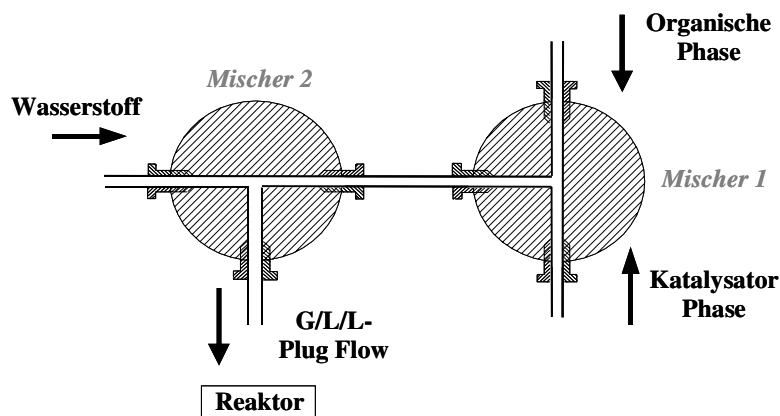


Abbildung 29 Anordnung der Mischer im Kapillarreaktor.

Die Reaktionskapillare wurde direkt an den Mischer 2 angeschlossen, so dass unmittelbar nach dem Verlassen des Mixers das Strömungsverhalten des G/L/L-Systems beobachtet werden konnte. Die Temperatur der Kapillare betrug im Regelfall 60°C . Der Wasserstoff-Partialdruck, der dem Gesamtdruck in der Kapillare entsprach, lag je nach Versuch bei 10 bis 20 bar. Für die quantitative Analyse der Reaktionsmischung konnten am Ausgang der Kapillare über ein 6-Port-Ventil Proben entnommen und diese nach einer Phasenseparation gaschromatographisch ausgewertet werden (s. Kap. 4.1.3).

4.3.2. Versuchsdurchführung

Bevor die wässrige Katalysatorlösung ($c_{\text{Ru}} = 0,005 \text{ M}$, $c_{\text{TPPTS}} = 0,05 \text{ M}$) in die Kolbenpumpe (s. verfahrenstechnische Zeichnung im Anhang, Kap. 7.6) eingefüllt wurde, musste diese etwa 1 h lang bei 50°C und $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$ im Autoklaven (s. Kap. 4.1) vorreduziert werden, damit sich die katalytisch aktive Spezies bilden konnte. Die organische Phase mit Prenal ($0,5 \text{ M}$) bzw. Citral ($0,25 \text{ M}$) und dem internen Standard für die GC-Auswertung wurde vor der Zudosierung im Ultraschallbad entgast. Die PTFE-Kapillare, in der die Reaktion stattfindet, wurde über einen Wasserschlauch, der um die Kapillare gewickelt und isoliert ist, beheizt (60°C , TIC). Nach Erreichen

der Reaktionstemperatur wurde die Anlage über das Nadelventil NV1 zunächst mit Argon gespült und anschließend mit Wasserstoffdruck beaufschlagt (10...20 bar). Daraufhin wurden die Kolben- sowie die HPLC-Pumpe aktiviert und die wässrige Katalysatorlösung sowie die organische Phase strömten zunächst in den Mischer 1 (Mischer I), in dem sie miteinander in Kontakt gebracht wurden. Es resultierte ein L/L-Plug Flow, der im Mischer 2 (Mischer II) mit dem Wasserstoff vereint wurde. Dabei wurde der Volumenstrom des Wasserstoffs über ein MFC geregelt. Die G/L/L-Mischung strömte anschließend über die PTFE-Kapillare in einen Auffangbehälter, der ebenfalls unter Anlagendruck stand und passierte dabei ein 6-Port-Ventil, über das in regelmäßigen Abständen (5 bis 15 min) Proben für die externe GC-Analyse entnommen wurden. Die Verweilzeit der G/L/L-Mischung im Reaktor betrug nur wenige Minuten. Nach jeder neuen Einstellung der Reaktionsbedingungen wurde mindestens 15 min lang gewartet bis die Anlage stationär lief.

4.3.3. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit im Mikro-Kapillarreaktor

Die Zusammensetzung der organischen Phase am Reaktorausgang wurde über eine externe GC nach 4.1.3 bestimmt. Über die Konzentration des Aldehyds am Reaktorausgang wird dann sein Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{Aldehyd,e}}$ berechnet (Glg. 55).

$$\dot{n}_{\text{Aldehyd,e}} = c_{\text{Aldehyd,e}} \cdot \dot{V}_{\text{org}} \quad (55)$$

Der Stoffmengenstrom am Reaktoreingang beträgt analog:

$$\dot{n}_{\text{Aldehyd,0}} = c_{\text{Aldehyd,0}} \cdot \dot{V}_{\text{org}} \quad (56)$$

Die Differenz der beiden Stoffmengenströme (Glg. 55/56) ergibt die Menge an Aldehyd, die in der Kapillare pro Zeiteinheit umgesetzt wurde. Das Gesamtvolumen der Kapillare wurde nach Glg. 57 berechnet.

$$V_r = \pi \left(\frac{d_i}{2} \right)^2 \cdot L \quad (57)$$

Analog zum Kreislaufreaktor muss dann daraus der für die organische Phase relevante Anteil des Reaktorvolumens ($V_{r,org}$) ermittelt werden (Glg. 52/53). Das Gesamtvolumen der Kapillare betrug dabei in der Regel 2,65 mL. In Abhängigkeit von den eingestellten Strömen lag das Volumen der organischen Phase im Bereich von 0,6 bis 0,9 mL.

Da die Umsätze in der Kapillare sehr niedrig waren, kann man annehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Kapillare örtlich konstant bleibt. Damit errechnet sich die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (r) analog zu Glg. 54.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen und Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit im Batch-Reaktor

5.1.1. Optimierung von Reaktionsbedingungen

Nach Grosselin *et al.* [99] kann der Ru(II)-TPPTS Katalysator in situ unter Reaktionsbedingungen generiert werden. Um dies zu bestätigen, wurden zunächst ^{31}P -NMR Studien durchgeführt. Hierfür wurden $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und TPPTS ($[\text{P}]/[\text{Ru}] = 10$) in wässriger Lösung ($\text{pH} = 7,0$) bei erhöhtem Wasserstoffdruck ($p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$) und erhöhter Temperatur (50°C) 1 h im Autoklaven gerührt und anschließend ein NMR Spektrum aus der erhaltenen Lösung aufgenommen. Dieses wurde anschließend mit dem Spektrum vom freien TPPTS verglichen (s. Anhang, Kap. 7.7.1.1 und Tabelle 14).

Tabelle 14 ^{31}P -NMR-Daten vom TPPTS-Liganden und vom Ru(II)-TPPTS-Komplex.

	^{31}P -NMR δ [ppm]		^{31}P -NMR δ [ppm]
TPPTS	-7,0 (s)	Ru(II)-TPPTS	-7,0 (s)
	32,7 (s)		32,7 (s)
			56,0 (s)

Die TPPTS-Resonanz ist sehr deutlich bei -7,0 ppm zu sehen. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil des TPPTS liegt bereits in der frischen Ligand-Lösung als Oxid vor (32,7 ppm). Die Bildung des Ru(II)-TPPTS-Komplexes ist über die Resonanz bei 56 ppm zu sehen. Dieser wird in der Literatur auf einen Ru(II)-Hydrido-Komplex zurückgeführt, der für die Substrataktivierung bei der Hydrierung von Aldehyden verantwortlich ist [99]. Das TPPTS-Signal ist dabei fast vollständig verschwunden. Weiterhin ist auch deutlich zu sehen, dass der Phosphanoxid-Peak des TPPTS zugenommen hat, was ein Beweis dafür ist, dass die Bildung des katalytisch aktiven Ru(II)-TPPTS-Komplexes über einen Redox-Prozess verläuft, bei dem TPPTS in stöchiometrischen Mengen oxidiert wird. Dies erklärt auch, warum TPPTS in überstöchiometrischen Mengen zugesetzt werden muss. TPPTS dient also nicht nur als Ligand, sondern ist auch Reaktionspartner bei der Redoxreaktion während der Bildung der katalytisch aktiven Ru(II)-Spezies.

UV-VIS Untersuchungen sollten weiterhin Aufschluss darüber bringen, wie schnell der Katalysator unter Reaktionsbedingungen gebildet wird. Diese Induktionsphase muss bei späteren kinetischen Untersuchungen berücksichtigt werden. Hierfür wurde der Katalysator-Precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und TPPTS ($[\text{P}]/[\text{Ru}] = 10$) wiederum in wässriger Lösung bei $p_{\text{H}_2} = 20$ bar und 50°C im Autoklaven gerührt. In periodischen Abständen wurden dieser Mischung Proben entnommen und durch UV-VIS Messungen untersucht (s. Abbildung 30).

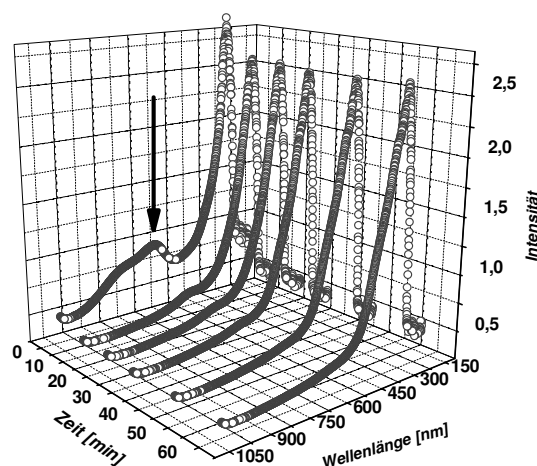


Abbildung 30 Zeitliche Verfolgung der in situ Generierung des Ru(II)-TPPTS-Komplexes über UV-VIS-Messungen.

Es ist deutlich zu beobachten, dass der anfangs noch vorhandene Peak bei etwa 600 nm schon nach den ersten 10 Minuten kaum detektierbar ist. Die Spektren ändern sich danach nur geringfügig, und es ist davon auszugehen, dass bei späteren kinetischen Untersuchungen eine Induktionsphase von etwa 10 Minuten berücksichtigt werden muss.

Die Bildung des katalytisch aktiven und selektiven Komplexes bezüglich der C=O-Hydrierung hängt, wie durch Joó *et al.* bereits gezeigt wurde, im starken Maße vom pH-Wert der wässrigen Lösung ab (s. 1.2). Um diesen wichtigen Punkt aufzugreifen, wurde in einer Versuchsreihe bei unterschiedlichen pH-Werten (pH 2-3, 7,0 und 9,2) die Hydrierung von Prenal bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität untersucht (s. Abbildung 31).

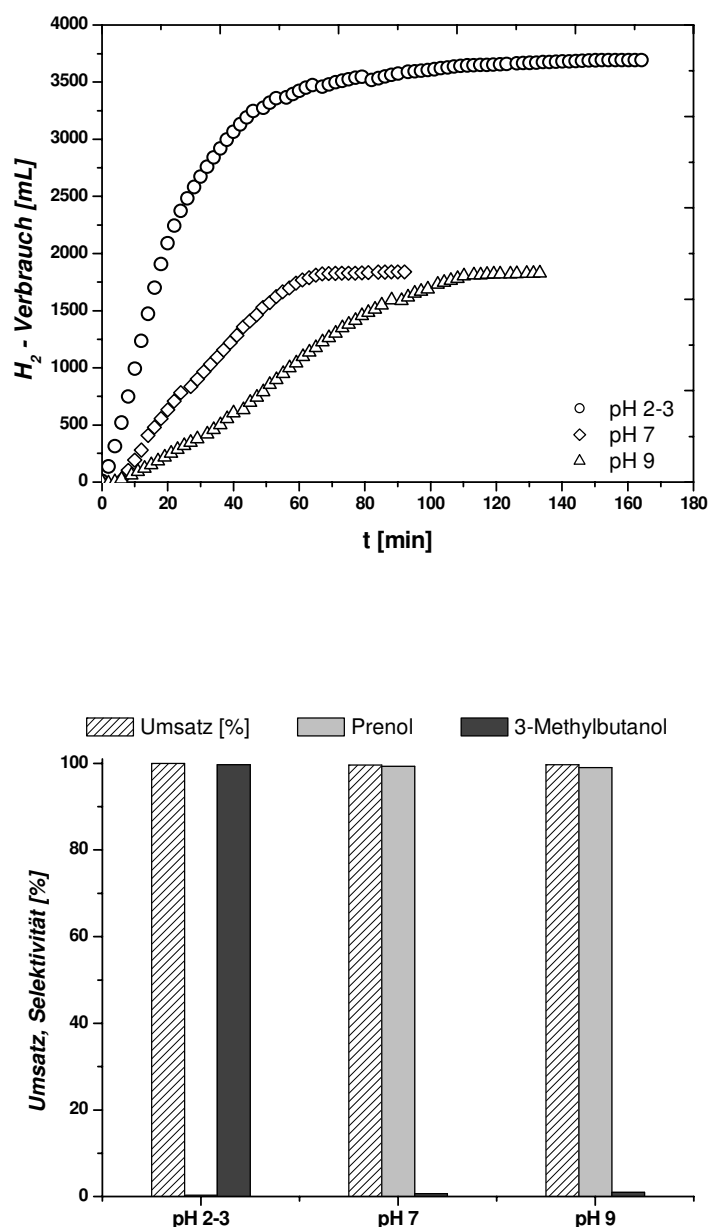
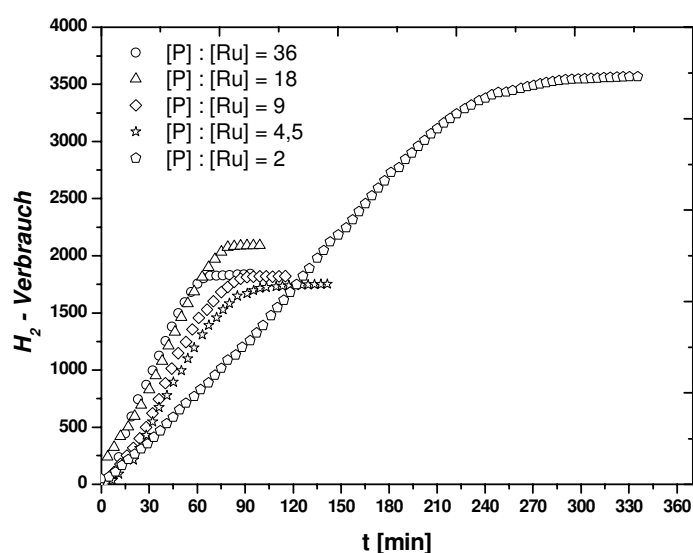


Abbildung 31 (oben) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert der Katalysatorphase; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $[\text{PA}] = 1,0$ M; (unten) Umsatz und Selektivität nach Reaktionsende; $t = 120$ min.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Prenal-Hydrierung steigt mit sinkendem pH-Wert deutlich an, was hier an der Geschwindigkeit des H_2 -Verbrauchs gezeigt ist. Während allerdings bei pH-Werten oberhalb 7 fast ausschließlich Prenol (ungesättigter Alkohol) gebildet wird, verläuft die Hydrierung im sauren pH Bereich selektiv zum nicht gewünschten gesättigten Alkohol. Nach Joó *et al.* liegt bei pH 2-3 hauptsächlich der Monohydrido-Komplex $[\text{HRuCl}(\text{TPPTS})_3]$ in der wässrigen Phase vor, der selektiv und sehr schnell die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung hydriert (s. Kap. 1.2). Nach

unseren Erkenntnissen werden allerdings sowohl die C=C- als auch die C=O-Bindung von Prenal vollständig hydriert. Ob beide Bindungen gleichzeitig oder nacheinander hydriert werden, kann hier nicht beurteilt werden, da während der Reaktion keine Analysen der Reaktionsmischung durchgeführt wurden. Hingegen liegt im alkalischen Medium nach Joó *et al.* ausschließlich der Dihydrido-Komplex $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_3]$ vor, der die C=O-Bindung selektiv, aber sehr langsam hydriert. Bei pH 7,0 liegt eine Mischung aus $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{TPPTS})_3]$ (20%) und $[\text{HRuCl}(\text{TPPTS})_3]$ (75%) in der wässrigen Phase vor [30]. Entscheidend für die hohe Reaktionsgeschwindigkeit gekoppelt mit einer sehr guten Selektivität bezüglich der C=O-Hydrierung ist also das Vorhandensein einer Mischung aus diesen beiden katalytisch aktiven Spezies. Bei allen folgenden Versuchen wurde die Katalysatorphase daher auf einen pH-Wert von 7,0 gepuffert.

Wie bereits oben durch ^{31}P -NMR Studien gezeigt, wird der TPPTS-Ligand bei der Generierung des Katalysators partiell oxidiert und muss daher in überstöchiometrischen Mengen zur Verfügung gestellt werden. In einer weiteren Versuchsreihe wurde daher die Hydrierung von Prenal bei unterschiedlichen $[\text{P}] : [\text{Ru}]$ - Verhältnissen durchgeführt und dessen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität ermittelt (Abbildung 32).



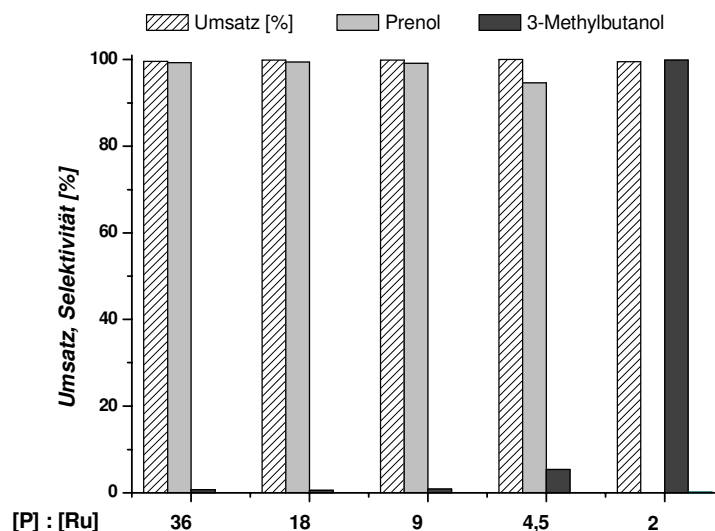


Abbildung 32 (oben) Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von Prenol als Funktion des [P] : [Ru] Verhältnisses; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{PA}] = 1,0$ M; (unten) Umsatz und Selektivität nach Reaktionsende.

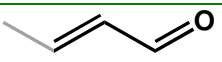
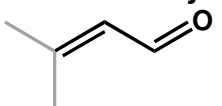
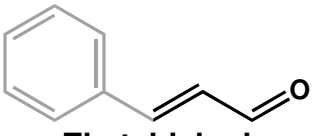
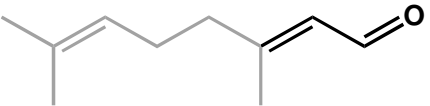
Ab einem [P] : [Ru] - Verhältnis von 4,5 ist keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Nur bei einem sehr niedrigen Verhältnis von 2 kann man sehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit etwas geringer wird. Der wesentliche Einflussfaktor des [P] : [Ru] - Verhältnisses auf die Reaktion liegt in der Selektivität der Hydrierung. Mit sinkendem [P] : [Ru] - Verhältnis nimmt die Selektivität bezüglich des Prenols zunächst bis zu einem Wert von 4,5 langsam ab. Beim Übergang von 4,5 auf 2 geht die Prenol-Selektivität allerdings sprunghaft auf Null zurück. In gleicher Weise nimmt die Selektivität bezüglich des 3-Methylbutanols zunächst langsam, dann aber sprunghaft zu.

Der Ru-Katalysator mit selektiven Hydriereigenschaften bezüglich der C=O-Bindung ist typischerweise mit 3 TPPTS-Liganden komplexiert [30,99]. Wird die TPPTS-Menge im Reaktionssystem verringert ($[\text{P}] : [\text{Ru}] < 3$), kann sich dieser nicht bilden. In diesem Fall wird Prenol vollständig zum gesättigten Alkohol hydriert. In der Regel sollte man daher das TPPTS dem Reaktionssystem in überstöchiometrischen Mengen (d.h. $[\text{P}] : [\text{Ru}] > 3$) zur Verfügung stellen, da ein Teil des TPPTS schon während der Katalysatorgenerierung verbraucht wird. Bei allen folgenden kinetischen Untersuchungen lag daher das [P] : [Ru] - Verhältnis bei 10.

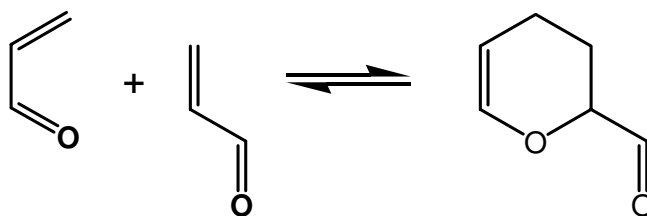
5.1.2. Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden bei optimierten Reaktionsbedingungen

Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen bezüglich des [P] : [Ru]-Verhältnisses und des pH-Wertes der wässrigen Katalysatorphase für nachfolgende kinetische Untersuchungen wurde die generelle Anwendbarkeit des Katalysatorsystems auf α,β -ungesättigte Aldehyde überprüft. Dabei kamen ungesättigte Aldehyde mit unterschiedlichen Seitenketten am C3-Atom zum Einsatz, um den Einfluss der chemischen Natur des Substrats auf die Aktivität und Selektivität der Hydrierung zu überprüfen (s. Tabelle 15). Deren Konzentration in der organischen Phase betrug stets 0,5 M. Bis auf Acrolein, das hier in der Tabelle nicht aufgeführt ist, können über die Zweiphasenkatalyse mit dem Ru(II)-TPPTS-Komplex α,β -ungesättigte Aldehyde hoch selektiv zum jeweiligen ungesättigten Alkohol hydriert werden. Vergleicht man die Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz in Abhängigkeit von Substrat, so fällt auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wie erwartet direkt mit der Löslichkeit des Substrats in der wässrigen Phase korreliert. Diese sinkt mit wachsender Seitenkettenlänge oder mit steigendem Verzweigungsgrad derselben. Der Substitutionsgrad hat wahrscheinlich nur einen untergeordneten Einfluss auf die Koordination der in Tabelle 15 untersuchten Aldehyde an das Metallzentrum, da die Selektivität der Reaktion hiervon kaum betroffen ist.

Tabelle 15 Hydrierung unterschiedlicher α,β -ungesättigter Aldehyde bei optimierten Reaktionsbedingungen; T = 50°C, [Ru] = 0,005 M, [P] = 0,05 M, [Aldehyd] = 0,5 M, pH = 7,0.

Aldehyd	Lösungsmittel	Löslichkeit in Wasser [g/L]	t [min]	X [%]	S [%]
 Crotonaldehyd	H ₂ O/Toluol	181	40	99	90
 Prenal	H ₂ O/n-Hexan	110	40	99	99
 Zimtaldehyd	H ₂ O/Toluol	1,5	100	99	99
 Citral	H ₂ O/n-Hexan	1,0	180	94	99

Da die Ergebnisse zur Hydrierung von Acrolein mit Ru(II)-TPPTS nicht in die oben vorgestellte Abhängigkeit passen, sollen diese gesondert diskutiert werden. Im Gegensatz zu den höheren Homologen kann man in einem wässrigen Mehrphasensystem Acrolein nicht zum Allylalkohol hydrieren. Auch die Literatur enthält keine Angaben über eine erfolgreiche Selektivhydrierung von Acrolein zu Allylalkohol. In der Regel wird zunächst die C=C-Doppelbindung hydriert und anschließend die C=O-Bindung, so dass nur Propionaldehyd und Propanol als Hydrierprodukte erhalten werden. Ein weiteres Produkt der Reaktion bei erhöhter Temperatur ist das Dimer des Acroleins (s. Schema 20), das über eine Diels-Alder-Reaktion gebildet wird [111]. Der positive Effekt von wässrigen Lösungsmittelsystemen auf Diels-Alder-Reaktionen bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität wurde bereits in der Literatur ausführlich berichtet [7,112]. Mit Hilfe gaschromatographischer Analysen konnte ferner die Bildung des Dimeren über den Vergleich der Retentionszeiten von Reaktionsgemischen bei der Gasphasen- und Flüssigphasen-Hydrierung von Acrolein im eigenen Labor eindeutig zugewiesen werden.



Schema 20 Dimerisierung von Acrolein zu 2-Formyl-2,3-dihydropyran.

Typische Selektivität vs. Umsatz-Verläufe sind in Abbildung 33 dargestellt. Da Acrolein sowie dessen Hydrierprodukte sehr polar sind und daher zu einem großen Anteil in der wässrigen Phase verbleiben, wurden zur Auswertung der Versuchsergebnisse beide flüssigen Phasen analysiert.

Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf verschiebt sich die Selektivität aufgrund der Folgereaktion zugunsten des Propanols. Die Tendenz zur Dimerisierung scheint am Anfang der Reaktion wesentlich höher zu sein als gegen Ende. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bildung des Acrolein-Dimers eine Gleichgewichtsreaktion darstellt. Das Gleichgewicht stellt sich am Anfang der Reaktion sehr schnell ein und verschiebt sich mit fortschreitender Reaktionsdauer zugunsten des Acrolein-Monomers.

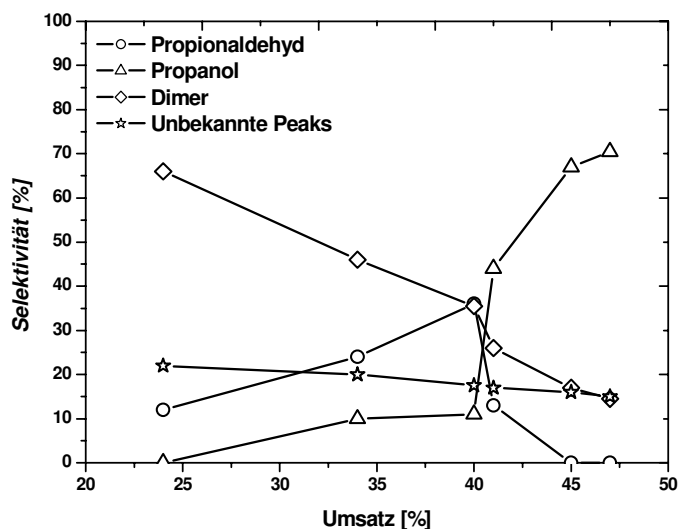


Abbildung 33 Selektivität vs. Umsatz Diagramm bezüglich der Acrolein-Hydrierung; Lösungsmittel: Wasser / EtOAc; $p_{H_2} = 40$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Acrolein}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05\text{M}$, $t = 120$ min.

Um die Dimerisierungsreaktion zu unterdrücken, die wahrscheinlich durch das Wasser beschleunigt wird, wurde die Polarität der wässrigen Phase durch Lösungsmittel-Zusätze (N,N-Dimethylformamid, DMF und Dimethylsulfoxid, DMSO) erniedrigt. Ferner sollte auch überprüft werden, ob die Polarität der Katalysatorphase die Selektivität zum Allylalkohol beeinflusst. Das Volumenverhältnis von DMF bzw. DMSO zu Wasser betrug dabei jeweils 3 : 2. Untersuchungen zum Phasenverhalten in den ternären Systemen Essigsäureethylester (EtOAc) / Wasser / DMSO, DMF, die im Arbeitskreis von Prof. Behr an der Universität Dortmund durchgeführt wurden, haben weiterhin gezeigt, dass im Falle von DMF bei der entsprechenden Reaktionstemperatur ein homogenes Lösungsmittel-System vorliegt.

Der Verlauf der Selektivitäten mit steigendem Umsatzgrad sind für das Lösungsmittel-System $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOAc}/\text{DMF}$ in Abbildung 34 wiedergegeben. Die Reaktionszeit betrug dabei 180 min. Es zeigte sich, dass dieses System gut zur selektiven Hydrierung von Acrolein geeignet ist, allerdings erhält man kein Allylalkohol, sondern als einziges Hydrierungsprodukt Propionaldehyd. Unbekannte Nebenprodukte wurden gar nicht, das Acrolein-Dimer nur in sehr geringem Ausmaß gebildet.

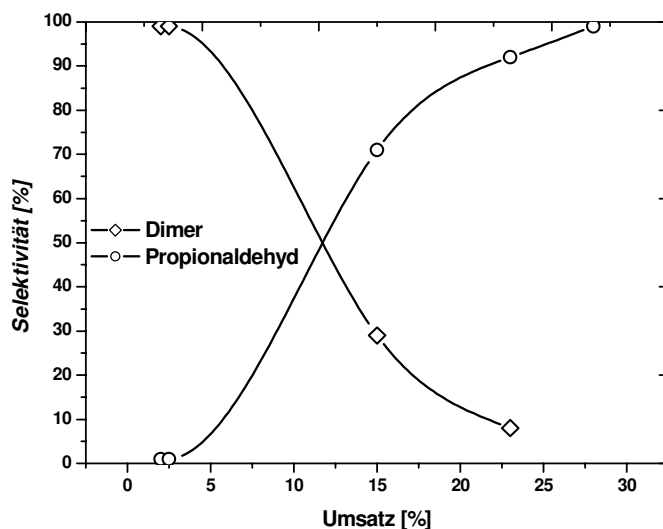


Abbildung 34 Selektivität vs. Umsatz Diagramm bezüglich der Acrolein-Hydrierung; Lösungsmittel: Wasser / DMF / EtOAc; $p_{H_2} = 40$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Acrolein}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05\text{M}$, $t = 180$ min.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen, nur mit der Ausnahme, dass nun DMSO als Lösungsmittel-Zusatz der wässrigen Phase beigemischt wurde, war eine geringe Selektivität zum Allylalkohol zu verzeichnen (s. Abbildung 35).

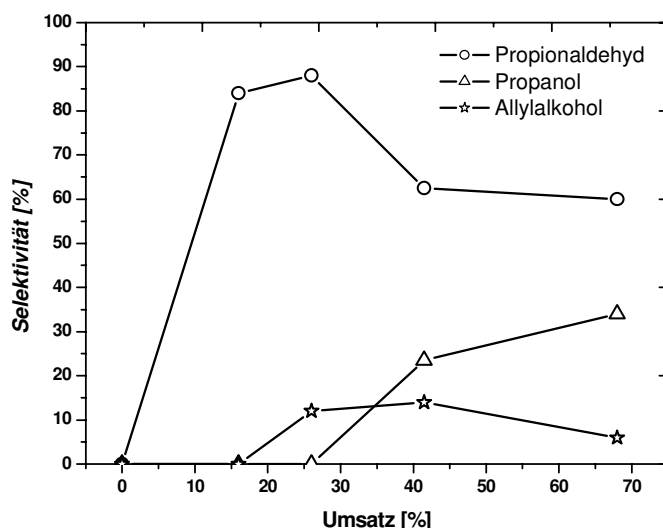
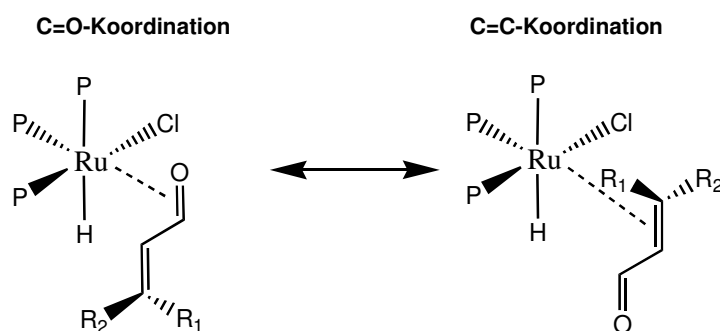


Abbildung 35 Selektivität[§] vs. Umsatz Diagramm bezüglich der Acrolein-Hydrierung; Lösungsmittel: Wasser / DMSO / EtOAc; $p_{H_2} = 40$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Acrolein}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05\text{M}$, $t = 180$ min.

[§] Die Selektivitäten wurden hier unter der Annahme, dass kein Acrolein-Dimer gebildet wurde, ausgerechnet.

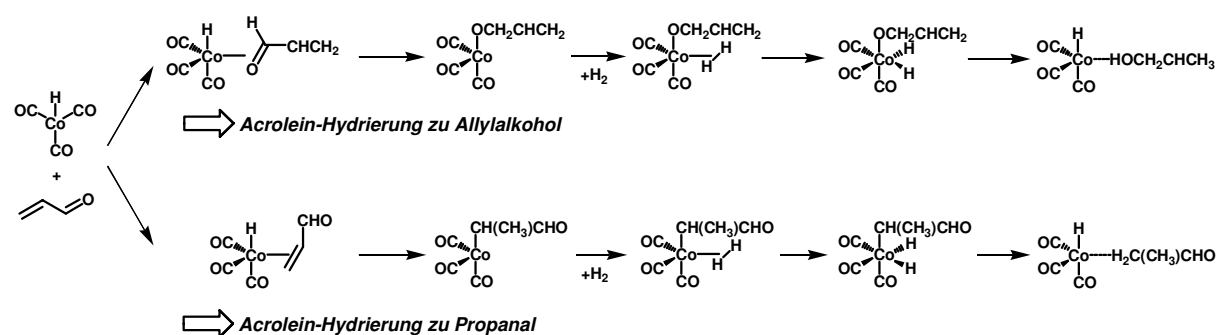
Leider überlagerte sich dabei das GC - Signal von DMSO mit dem des Acrolein-Dimers, so dass über die Selektivität zum Dimer keine Aussagen getroffen werden können. Mit steigendem Umsatz bildet sich neben Propionaldehyd und Allylalkohol auch Propanol über die mögliche Folgereaktion beider Hydrierprodukte. An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass Allylalkohol nur in der wässrigen Phase detektiert werden konnte. Auch Propanol liegt fast ausschließlich in der wässrigen Phase vor.

Die nicht vorhandene oder sehr geringe Selektivität zum Allylalkohol kann sowohl über sterische als auch elektronische Effekte im Metall-Substrat-Komplex erklärt werden. Die Koordination von α,β -ungesättigten Aldehyden an den Ru(II)-Komplex kann prinzipiell über zwei regioselektive Konfigurationen erfolgen (Schema 21), die anschließend irreversibel hydriert werden.



Schema 21 C=O- und C=C-Koordination von ungesättigten Aldehyden an ein Ru(II)-Komplex.

Dabei führt die C=O-Koordination zum ungesättigten Alkohol, während die Koordination des Substrats über die C=C-Bindung zum gesättigten Aldehyden führt. Die Selektivität der Reaktion ist dabei von der Stabilität des Metall-Substrat-Komplexes abhängig. Die oben beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Koordination des Acroleins in der Regel über die C=C-Bindung erfolgt, die damit den stabileren Komplex bildet. Dies wurde auch von Jiao *et al.* [113] berichtet, die eine theoretische Untersuchung der Acrolein-Hydrierung an einem $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ -Komplex auf der Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) durchgeführt haben. Dabei wurden zunächst verschiedene Mechanismen, die zur selektiven Hydrierung der C=O- bzw. C=C-Doppelbindung führen, berechnet. Die jeweils energetisch und kinetisch günstigsten Mechanismen sind im Schema 22 gezeigt.



Schema 22 Regioselektive Hydrierung von Acrolein an einem $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ -Komplex; (oben) Hydrierung zum Allylalkohol, (unten) Hydrierung zu Propanal [113].

Auf der Grundlage der berechneten Energie-Niveaus bezüglich der Übergangszustände und der Zwischenstufen wurde für den Mechanismus der Allylalkohol-Bildung Folgendes postuliert. Das Acrolein koordiniert zunächst über den Sauerstoff an das $\text{Co}(\text{I})$ -Zentrum und lagert sich danach zum π -Komplex um. Es folgt die Insertion der Formyl-Gruppe in die Co-H -Bindung und damit die Bildung des Allyloxy-Komplexes ($E_{\text{A}} = 36,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die höchsten Aktivierungsbarrieren wurden in diesem Mechanismus für die oxidative Wasserstoff-Addition ($55,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) und die reduktive Eliminierung des Allylalkohols ($49,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) berechnet, die damit die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte darstellen. Bezüglich der selektiven Hydrierung von Acrolein zu Propanal gilt, dass das Acrolein über die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung an das $\text{Co}(\text{I})$ -Zentrum koordiniert. Die Insertion des Acroleins in die Co-H -Bindung erfolgt über einen Hydrid-Shift auf das Kohlenstoffatom in β -Position ($E_{\text{A}} = 26,4/29,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der Reaktionsschritt mit der höchsten Aktivierungsbarriere ist die Koordination des Wasserstoffs an den Komplex ($E_{\text{A}} = 60,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), die auch gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Oxidative Addition des Wasserstoffs an den Komplex und reduktive Eliminierung des Propanals schließen den Reaktionszyklus ab.

Die experimentell beobachtete Selektivität zu Propanal wurde über die Stabilität der $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ -Acrolein-Komplexe und über die Gesamt-Energiebarriere der oben erläuterten Mechanismen erklärt. Hierfür wurden zunächst die Energie-Niveaus bei der Koordination des Acroleins an das $\text{Co}(\text{I})$ -Zentrum über das Sauerstoffatom und über die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung miteinander verglichen. Letztere ist um $14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ günstiger, was zur Folge hat, dass das thermodynamische Gleichgewicht ($\Delta G = -RT \ln K$) deutlich auf der Seite des $\text{C}=\text{C}$ koordinierten Komplexes liegt (99:1) und damit diese Bindung bevorzugt hydriert wird. Weiterhin wurde gezeigt, dass die

Gesamt-Energiebarriere bei der Bildung des Allylkohols mit $152,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ viel höher ist als bei der Bildung von Propanal ($74,5/72,8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Da höhere Homologe des Acroleins unter den gleichen Reaktionsbedingungen an Ru(II)-TPPTS selektiv zu den ungesättigten Alkoholen hydriert werden (s. Tabelle 15), ist zu vermuten, dass die Substituenten am Kohlenstoffatom in β -Position den Reaktionsmechanismus sterisch beeinflussen. Es ist anzunehmen, dass dabei das Energie-Niveau des über die C=C-Doppelbindung koordinierten Metall-Substrat-Komplexes so stark angehoben wird, dass der ungesättigte Aldehyd bevorzugt über das Sauerstoffatom an das Metall-Zentrum koordiniert wird.

Die Bildung von Allylkohol, wenn auch nur zu einem geringen Anteil, wurde nur bei Einsatz von DMSO als Lösungsmittel-Zusatz beobachtet. Wie aus der Literatur bekannt ist [114], kann DMSO als π -Elektronen-Donor an das koordinativ ungesättigte Ruthenium koordinieren und damit die Elektronendichte des Metalls erhöhen. Zusammenhänge zwischen der Elektronendichte des katalytisch aktiven Metalls und der Selektivität bei der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden sind aus der heterogenen Katalyse bekannt. Theoretische Untersuchungen auf der Basis von DFT-Berechnungen haben hier gezeigt, dass die Selektivität zum ungesättigten Alkohol mit der Ausdehnung der Metall-d-Orbitale korreliert [115]. Je größer dieser Parameter ist, desto stärker ist die elektronische Abstoßung mit der C=C-Bindung. Folglich wird der Aldehyd bevorzugt über die C=O-Doppelbindung an das Aktivzentrum koordiniert und die Selektivität zum ungesättigten Alkohol damit erhöht. So nimmt die Selektivität in der Reihenfolge Ir, Os > Pt, Ru > Ni, Pd stark ab. Platin und Ruthenium liegen dabei in einem Grenzbereich, so dass ihre elektronischen Eigenschaften zum Beispiel durch Zugabe eines Zweitmetalls stark beeinflusst werden kann. Bei der Hydrierung von Zimtaldehyd an Platin beobachtet man daher eine ausgeprägte Zunahme der Selektivität zum ungesättigten Alkohol sowie der katalytischen Aktivität, wenn elektropositive Metalle wie Fe, Co oder p-Elektronen Metalle wie Ge, Sn als Promotoren zugesetzt werden [25,27,28,116]. EXAFS-Messungen an Einkristallen haben gezeigt, dass dabei die Elektronendichte am Platin erhöht wird und damit auch dessen Abstoßung mit der C=C-Doppelbindung. Das partiell positiv geladene Promotoratom dient zusätzlich als Lewis-acide Koordinationsstelle für die Carbonylgruppe, die damit für die Hydrierung aktiviert wird.

Übertragen auf das Reaktionssystem in der homogenen Katalyse kann man bezüglich des elektronischen Einflusses Parallelen zwischen dem Zweitmetall-Effekt in der heterogenen Katalyse und dem Einfluss des DMSO-Liganden im Ru(II)-Komplex ziehen. Demnach wird durch die Koordination des DMSO die Elektronendichte des Rutheniums erhöht und damit auch die Abstoßungstendenz zwischen Ru und der C=C-Bindung. Folglich wird die Energie-Differenz zwischen den beiden Metall-Substrat-Konfigurationen (Schema 21) vermindert und man beobachtet eine geringfügige Hydrierung des Acroleins zum Allylalkohol.

5.1.3. Evaluierung der Stofftransportgeschwindigkeiten

5.1.3.1. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Wenn man sich mit der Kinetik von Mehrphasenreaktionen beschäftigt, bei denen Stofftransport und Reaktionsschritte parallel ablaufen, ist es unerlässlich, sich mit der relativen Stofftransportgeschwindigkeit auseinander zu setzen. Die Evaluierung der relativen Stofftransportgeschwindigkeiten (hier dargestellt als k_{LaB} bzw. k_{LLaT} -Werte) kann sowohl mit Hilfe theoretischer Berechnungen auf der Grundlage etablierter Korrelationsgleichungen als auch über experimentelle Methoden durchgeführt werden (s. Abbildung 36). Die Ermittlung der Stofftransportgeschwindigkeit an der G/L-Phasengrenzfläche erfolgte in der vorliegenden Arbeit experimentell (s. 5.1.3.2). Die k_{LLaT} -Werte bezüglich des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche wurden hingegen theoretisch bestimmt. Hierfür wurden zunächst die Diffusionskoeffizienten von Prenal und Citral jeweils in Wasser und n-Hexan berechnet. Mit diesen Werten wurden anschließend die Stoffdurchgangskoeffizienten ermittelt. Die spezifischen Austauschflächen können ebenfalls auf der Grundlage von Näherungs-Gleichungen geschätzt werden.

Mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten der Substrate in den einzelnen Phasen lässt sich meist schon zeigen, in welcher Phase der Stofftransportwiderstand am größten ist und auf welche Phase die Gesamt-Stoffdurchgangskoeffizienten bezogen werden können. In unserem Modell-Reaktionssystem müssen daher Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff, Prenal sowie Citral in n-Hexan und Wasser ermittelt werden. Zumindest für Prenal und Citral sind diese Werte in der Literatur nicht angegeben und müssen berechnet werden. Sämtliche Berechnungsmethoden, die in diesem

Kapitel benutzt werden, sind im Perry's *Chemical Engineers' Handbook* und in einer Veröffentlichung von Murzin *et al.* erläutert [117,120e].

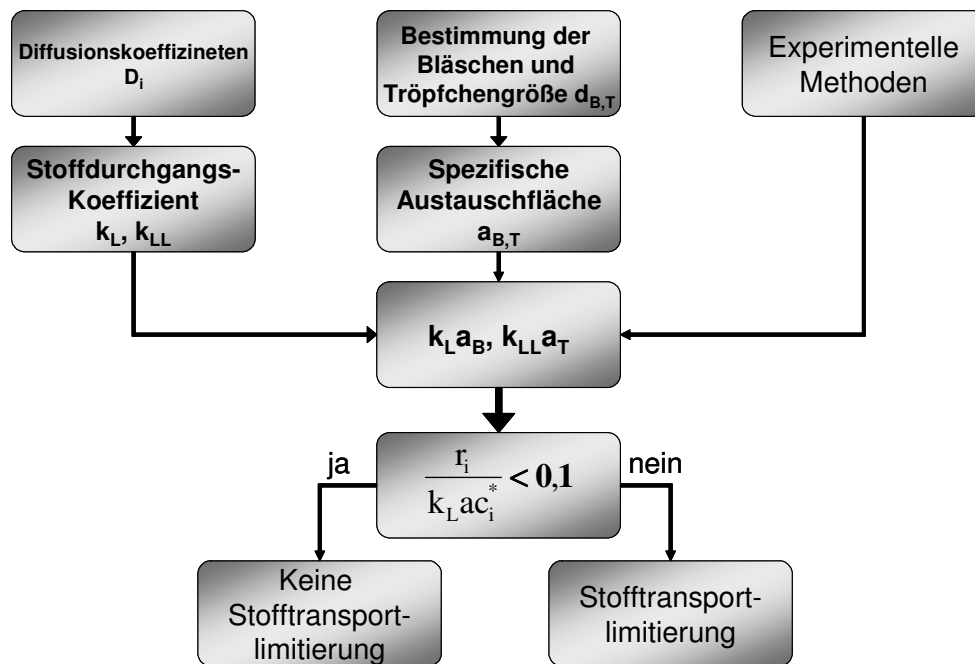


Abbildung 36 Allgemeine Prozedur zur Evaluierung von Stofftransportgeschwindigkeiten.

Die Diffusionskoeffizienten von Prenal und Citral in Wasser sowie in n-Hexan wurden dabei nach der Tyn-Calus-Methode bestimmt (Glg. 58, [120e] S. 5-51). Die hierfür benötigten Stoffdaten sowie die resultierenden Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 angegeben.

$$D_{AB} = 8,93 \cdot 10^{-8} \frac{V_{b(B)}^{0,267}}{V_{b(A)}^{0,433}} \frac{T}{\mu_B} \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{0,15} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (58)$$

Das molare Volumen bei Siedetemperatur (V_b) wurde dabei nach der Yamada & Gunn-Modifizierung der Rackett-Gleichung bestimmt, worin der acentrische Faktor ω integriert ist (Glg. 59).

$$V_b = V_C (0,29056 - 0,08775\omega) \left(1 - \frac{T_b}{T_C} \right)^{\frac{2}{7}} \quad (59)$$

Das kritische Volumen V_C und die kritische Temperatur T_C sind für Wasser und n-Hexan bekannt. Bezüglich Citral und Prenal wurden die kritische Temperatur nach

Ambrose ([120e] S. 2-340), der kritische Druck nach Lydersen ([120e] S. 2-342) und das kritische Volumen nach Fedors ([120e] S. 2-344) über eine Inkrementen-Methode und bekannten Stoffdaten bestimmt. Der acentrische Faktor ist ein Maß für die Molekülstruktur und hat einen Wert zwischen 0 (kugelsymmetrisch) und 1 (linear). Er kann über den reduzierten Dampfdruck bei einer reduzierten Temperatur von 0,7 ermittelt werden (Glg. 60, [120e] S. 2-345).

$$\omega = -\log(\mathbf{P}_r^{\text{sat}})_{T_r=0,7} - 1 \quad (60)$$

Die Oberflächenspannung von Citral und Prenal wurde nach der Macleod-Suyden-Korrelation berechnet. P ist dabei ein Faktor, der über die einzelnen atomaren Beiträge im Molekül ermittelt wird ([120e] S. 2-372).

$$\sigma = \left\{ \frac{[\mathbf{P}]}{1000} (\phi_L - \phi_g) \right\}^4 \quad (61)$$

Die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Wasser und n-Hexan wurden nach Wilke & Chang bestimmt (Glg. 62, [120e] 2-371).

$$D_{AB} = 1,1728 * 10^{-16} \frac{T(\kappa M_B)^{0,5}}{\mu_B V_{b(A)}^{0,6}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (62)$$

κ ist der so genannte Lösungsmittel-Assoziationsparameter, der von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Dieser beträgt für Wasser 2,6 und für n-Hexan 1,0.

Tabelle 16 Berechnete und aus Tabellenwerken ermittelte Stoffdaten zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten [119,120e].

	Wasser H₂O	n-Hexan C₆H₁₄	Wasserstoff H₂	Citral	Prenal
M [g mol⁻¹]	18,015	86,178	2,016	152,19	84,12
T_b [K]	373,2	341,9	-	501,3	409
ϕ [kmol m⁻³]	56	7,65	-	5,85	10,3
T_c [K]	647,3	507,4	43,6	786,27	621,9
p_c [MPa]	21,76	2,93	2,02	2,26	3,69
V_c [m³ mol⁻¹]	56*10 ⁻⁶	370*10 ⁻⁶	51*10 ⁻⁶	548*10 ⁻⁶	293*10 ⁻⁶
ω	0,344	0,296	0	0,489	0,273
σ [mN m⁻¹]	72,8	15,33	-	19,19	26,27
V_b [mL mol⁻¹]	19,605	140	9,862	192,605	109,477
μ [mPas] (25°C)	0,89	0,30			

Tabelle 17 Berechnete und aus Literatur ermittelte Diffusionskoeffizienten.

	D in H₂O [m² s⁻¹], 25 °C	D in n-Hexan [m² s⁻¹], 25 °C
H₂	3,8*10 ⁻⁹ Lit.: 5,11*10 ⁻⁹ [118]	1,07*10 ⁻⁸
Citral	7,3*10 ⁻¹⁰	9,9*10 ⁻¹⁰
Prenal	8,96*10 ⁻¹⁰	1,20*10 ⁻⁹

Wie erwartet sind die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und auch Prenal beziehungsweise Citral in der wässrigen Phase niedriger als in der organischen Phase. Bemerkenswert ist, dass das Ergebnis der theoretischen Berechnung der Diffusionskoeffizienten der tatsächlich besseren Wasser-Löslichkeit von Prenal im Vergleich zu Citral Rechnung trägt. Entsprechend der Zweifilmtheorie existieren zu beiden Seiten einer Phasengrenzfläche laminare Grenzschichten, durch die das Substrat durch Diffusion transportiert wird (s. 3.1.1). Der Stoffübergangskoeffizient (β_L) bezüglich der Stoffstromdichte in diesen Grenzschichten ist definiert über den Quotienten aus Diffusionskoeffizient und die Länge der Grenzschicht beziehungsweise des Diffusionsweges (Glg. 63).

$$\beta_L = \frac{D_i}{\delta_L} \quad (63)$$

Wenn man nun annimmt, dass die Grenzschicht zu beiden Seiten an der Phasengrenzfläche gleich lang ist, sind die Stoffübergangskoeffizienten in der wässrigen Phase immer am kleinsten sowohl bezüglich des Stofftransports an der G/L- als auch L/L-Phasengrenzfläche. Daher kann man schlussfolgern, dass in der wässrigen Phase der größere Stofftransportwiderstand vorliegt und dass die Stoffdurchgangskoeffizienten auf die wässrige Phase bezogen werden können.

Die hier aufgeführten Diffusionskoeffizienten wurden für $T = 25\text{ °C}$ berechnet. Nach Stokes und Einstein steigen diese proportional zu T/μ_T an und werden über folgende Gleichung berechnet:

$$D_T = \frac{T}{25\text{ °C}} \cdot \frac{\mu_{25\text{ °C}}}{\mu_T} \cdot D_{25\text{ °C}} = \text{Faktor} \cdot D_{25\text{ °C}} \quad (64)$$

Demnach gelten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen die nach Tabelle 18 aufgeführten Werte bezüglich der Diffusionskoeffizienten in Wasser und n-Hexan.

Tabelle 18 Temperaturabhängigkeit der berechneten Diffusionskoeffizienten.

T[°C]	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ (Faktor) [mPas] [119]	μ_{Hexan} (Faktor) [mPas] [119]	$D_{\text{aq,Prenal}}$ [m s ⁻²]	$D_{\text{aq,Citral}}$ [m s ⁻²]	$D_{\text{aq,H}_2}$ [m s ⁻²]	$D_{\text{org,Prenal}}$ [m s ⁻²]	$D_{\text{org,Citral}}$ [m s ⁻²]
0	1,79 (0,50)	0,405 (0,74)	-	-	-	-	-
25	0,89 (1,0)	0,300 (1,00)	$8,96 \cdot 10^{-10}$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^{-10}$
50	0,55 (1,62)	0,24 (1,25)	$2,90 \cdot 10^{-9}$	$2,37 \cdot 10^{-9}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,48 \cdot 10^{-9}$
75	0,38 (2,34)	-	$6,29 \cdot 10^{-9}$	$5,12 \cdot 10^{-9}$	$2,67 \cdot 10^{-8}$	-	-
100	0,28 (3,18)	-	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$9,29 \cdot 10^{-9}$	$4,83 \cdot 10^{-8}$	-	-

5.1.3.2. Experimentelle und theoretische Ermittlung von $k_{\text{L}a_{\text{B}}}$ bzw. $k_{\text{LL}a_{\text{T}}}$ -Werten

Neben der chemischen Reaktion in der wässrigen Phase tragen die Stofftransport-Prozesse sowohl an der G/L- als auch L/L-Phasengrenzfläche zur beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit bei. Relevant für die Geschwindigkeit des Stofftransports an der G/L-Phasengrenzfläche ist der $k_{\text{L}a_{\text{B}}}$ -Wert, während der Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche mit $k_{\text{LL}a_{\text{T}}}$ charakterisiert werden soll.

Die Geschwindigkeit des Gaseintrages in die flüssige Phase wurde über die dynamische Gasabsorptionsmethode experimentell bestimmt, die bereits unter Kap. 3.1.3 und 4.1 beschrieben wurde. Hierfür wurden vier verschiedene Lösungsmittel (n-Hexan, Toluol, Essigsäureethylester und wässrige Pufferlösung) eingesetzt und die $k_{\text{L}a_{\text{B}}}$ -Werte als Funktion der Rührgeschwindigkeit ermittelt. Die Abnahme des Druckes im Reaktor infolge der Gasabsorption sei für verschiedene Rührgeschwindigkeiten exemplarisch mit n-Hexan als Lösungsmittel dargestellt (Abbildung 37).

Mit steigender Rührgeschwindigkeit nimmt der Druck oberhalb der Flüssigkeit schneller ab bis die Sättigungskonzentration von Wasserstoff in Lösung erreicht ist. Zur Ermittlung der $k_{\text{L}a}$ -Werte in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit muss nach Glg. 28 der Wert $\left(\ln \left[p_{\text{H}_2,0} / ((k+1)p_{\text{H}_2} - kp_{\text{H}_2,0}) \right] / [1+1/k] \right)$ gegen die Zeit (t) aufgetragen werden, um aus der Anfangssteigung der Kurvenverläufe die maximale Stofftransportgeschwindigkeit zu ermitteln (Abbildung 38).

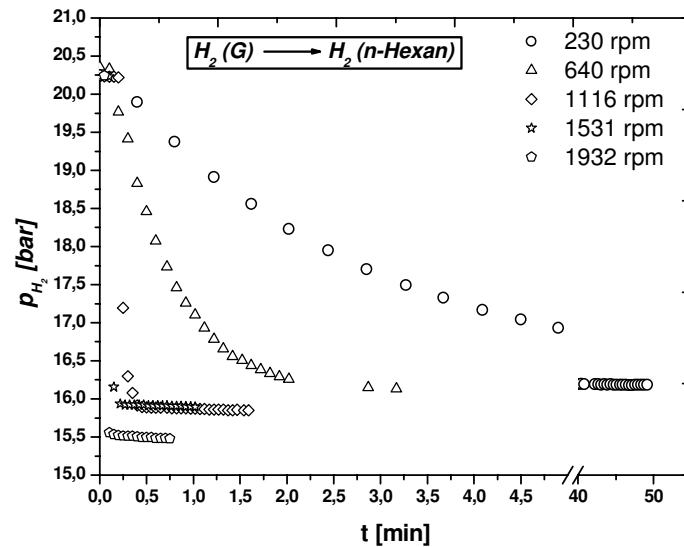


Abbildung 37 Druckabnahme im Reaktor infolge des Gaseintrages in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit.

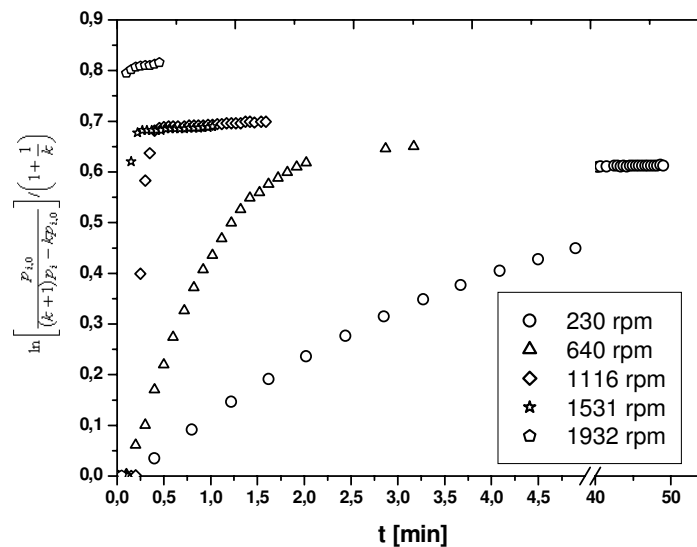


Abbildung 38 Ermittlung von k_{LaB} -Werten aus der Anfangssteigung der umgerechneten Daten.

Mit fortschreitender Zunahme der Wasserstoff-Konzentration in Lösung wird die Druckabnahme langsamer und die theoretischen k_{LaB} -Werte erreichen den Wert Null. Die maximal erreichbaren k_{LaB} -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit sind unter Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 19 k_{LaB} -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.

Rührgeschwindigkeit [rpm]	k_{LaB} [min ⁻¹], n-Hexan	k_{LaB} [min ⁻¹], Toluol	k_{LaB} [min ⁻¹], Essigsäure-ethylester	k_{LaB} [min ⁻¹], wässr. Pufferlösung
230	0,1	0,02	0,1	0,03
641	0,5	0,2	0,8	0,1
1110	5,8	2,6	2,7	3,0
1542	12,4	4,1	-	7,3
1932	15,9	4,8	5,4	11,4 (extrapoliert!)

k_{LaB} -Werte liegen in der Regel für mechanisch gerührte Reaktoren im Bereich von 0,18 bis 48 min⁻¹ mit $a = 100 \dots 2000$ m⁻¹ [120e, S. 23-43].

Die k_{LLaT} -Werte für das vorliegende Reaktionssystem wurden über theoretische Korrelationsgleichungen berechnet, da diese experimentell nur sehr aufwendig bestimmt werden können. Zur Ermittlung der spezifischen Austauschfläche (a) zwischen den dispers verteilten organischen Tröpfchen und der kontinuierlichen wässrigen Phase muss zunächst die mittlere Tröpfchengröße (Sauter-Durchmesser d_{32}) bekannt sein. Diese kann über die Okufi-Näherungs-Gleichung [85] berechnet werden (Glg. 65). Da in der Literatur Zweiphasensysteme bestehend aus n-Heptan und Wasser untersucht wurden und ein ähnlicher Reaktor wie der in der vorliegenden Arbeit Eingesetzte benutzt wurde, sollte die Näherung realistische Werte liefern.

$$d_{32,org} = 0,126(1 + 2\varepsilon_{org}) We^{-0,6} L^{-0,4} d_R [m] \quad \text{mit} \quad We = \frac{\varphi_{aq} N^2 d_R}{\sigma_{aq}} \quad (65)$$

$$(L = d_R/D_{IO})$$

Bei einer Rührgeschwindigkeit von 2000 rpm ($= 33,33$ s⁻¹) resultiert für die Weber-Zahl des Rührers 654,4. Mit einem Volumenanteil von $\varepsilon = 0,5$ bezüglich der organischen Phase, einem Rührer-Durchmesser von $D_I = 35$ mm und einem Reaktor-Durchmesser von 63 mm beträgt die mittlere Tröpfchengröße 0,23 mm. Daraus ergibt sich für die spezifische Austauschfläche 13043 m⁻¹ (Glg. 22). Für die Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{LL}) wurde ebenfalls eine Näherungs-Gleichung benutzt, die den Stofftransport von der dispersen Phase in die kontinuierliche Phase als Funktion der Schmidt-Zahl (Sc) berücksichtigt (s. Calderbank *et al.* [83]). Danach ist der Stoffdurchgangskoeffizient k_{LL} nicht von der Rührgeschwindigkeit abhängig, sondern neben den physikalischen Eigenschaften des Zweiphasensystems allein vom Diffusionskoeffizienten des Substrats in der kontinuierlichen Phase (D_{aq}). Für Tröpfchengrößen kleiner 2,5 mm gilt Glg. 66.

$$k_{LL} = 0,31 \left(\frac{\Delta \varphi \mu_{aq} g}{\varphi_{aq}^2} \right)^{1/3} \cdot Sc^{-2/3} = 0,31 \left(\frac{\Delta \varphi \mu_{aq} g}{\varphi_{aq}^2} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu_{aq}}{\varphi_{aq} D_{aq}} \right)^{-2/3} \quad (66)$$

Die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von Prenal und Citral (D_{aq}) in der wässrigen Phase wurden bereits unter 5.1.3.1 berechnet und können hier übernommen werden. Dabei gelten die Diffusionskoeffizienten bei Reaktionstemperatur (50 °C). Damit resultiert für den k_{LL} -Wert $0,124 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ bezüglich Prenal und $0,108 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ bezüglich Citral. Multipliziert man den so ermittelten k_{LL} -Wert mit der spezifischen Austauschfläche (a_T), erhält man die gesuchten Größen für die $k_{LL}a_T$ -Werte, die die Stofftransportgeschwindigkeit an der L/L-Phasengrenzfläche charakterisieren (Tabelle 20).

Tabelle 20 Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{LL}) und $k_{LL}a_T$ -Werte im Zweiphasensystem n-Hexan/Wasser bezüglich Prenal und Citral.

	Prenal	Citral
$k_{LL} [\text{m s}^{-1}]$	$0,124 \cdot 10^{-3}$	$0,108 \cdot 10^{-3}$
$k_{LL}a_T [\text{s}^{-1}]$ ($a = 13043 \text{ m}^{-1}$)	1,62	1,41

$k_{LL}a_T$ -Werte liegen in der Regel für mechanisch gerührte Reaktoren im Bereich von $0,003$ bis 8 s^{-1} mit $a = 100 \dots 80000 \text{ m}^{-1}$ [120e, S. 23-51].

5.1.3.3. Relative Stofftransportgeschwindigkeiten

Da nun die k_{LaB} - und $k_{LL}a_T$ -Werte bezüglich des Stofftransports an der G/L- und L/L-Phasengrenzfläche bekannt sind, können die maximalen Stofftransportgeschwindigkeiten über die Löslichkeit des Wasserstoffs beziehungsweise des Prenals sowie Citrals in der wässrigen Phase quantifiziert werden. Diese müssen dann in Relation zu der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit gesetzt werden, um eine Aussage darüber zu treffen, ob eine mögliche Stofftransportlimitierung vorliegt oder nicht und im welchem Bereich demnach die Ha-Zahlen liegen müssen. Die Ha-Zahlen liefern ebenso Informationen darüber, ob die chemische Reaktion an der Phasengrenzfläche, im Grenzfilm oder im Kern der wässrigen Phase stattfindet.

Die relative Geschwindigkeit des Gaseintrages in die flüssige Phase kann aber auch zunächst in erster Näherung über eine experimentelle Überprüfung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Wie oben bereits gezeigt, nimmt die Stofftransportgeschwindigkeit mit

zunehmender Drehzahl des Rührers zu. In einem stofftransportlimitierten Bereich sollte daher die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit mit der Rührgeschwindigkeit korrelieren. Dies wurde für die Citral-Hydrierung bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten überprüft, wobei jeweils der Umsatz nach 30 min stellvertretend für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wurde (s. Abbildung 39).

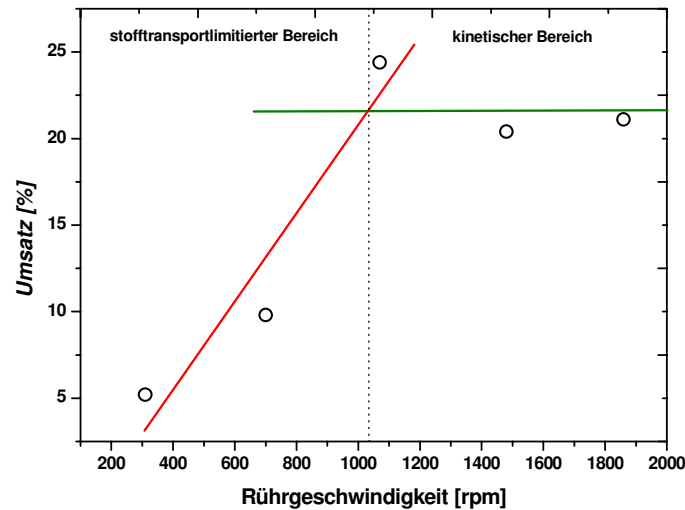


Abbildung 39 Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit der Citral-Hydrierung; T = 60°C, p_{H_2} = 20 bar, [Ru] = 0,005 M, [TPPTS] = 0,05 M, [Citral] = 0,25 M, t = 30 min.

Bis zu einer Rührgeschwindigkeit von 1000 rpm nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich mit der Rührgeschwindigkeit zu (stofftransportlimitierter Bereich). Bei höheren Rührgeschwindigkeiten wird allerdings keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr beobachtet (kinetischer Bereich). Da die Batch-Versuche stets bei Rührgeschwindigkeiten über 1500 rpm durchgeführt wurden, kann eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit des Gaseintrages somit in erster Näherung vernachlässigt werden.

Eine quantitative Aussage über das Verhältnis der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit zur Stofftransportgeschwindigkeit an der G/L- oder L/L-Phasengrenzfläche liefern analog zu Glg. 2 nachfolgende Gleichungen:

$$\text{G/L-Stofftransport: } \frac{r}{k_L a_B c_{H_2}^*} = ? \quad \text{L/L-Stofftransport: } \frac{r}{k_{LL} a_T c_{\text{Aldehyd}}^*} = ? \quad (67)$$

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in einem bestimmten Lösungsmittel ist über das Henry'sche Gesetz definiert und korreliert mit dem Wasserstoff-Partialdruck oberhalb der Lösung. Die Henry-Konstante ihrerseits ist eine Funktion der Temperatur. Wasserstoff-Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln (hier dargestellt für Wasser und n-Hexan) wurden daher aus verschiedenen Quellen zusammengetragen und sind nachfolgend als Funktion des Wasserstoff-Partialdrucks und der Temperatur aufgeführt [120].

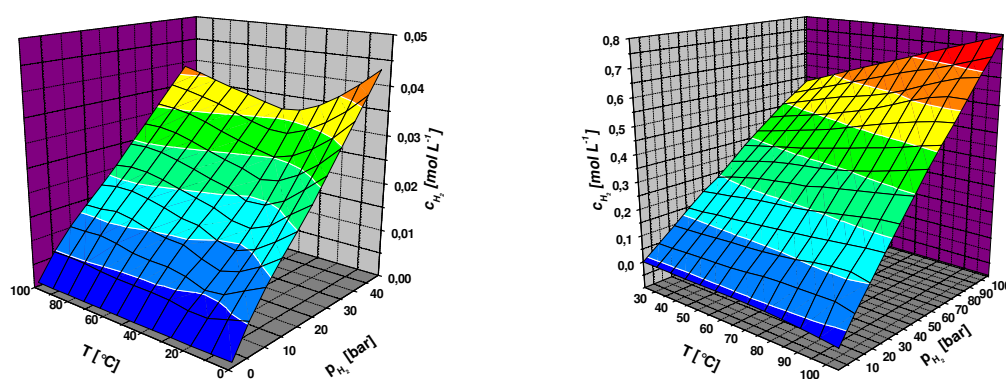


Abbildung 40 Wasserstoff-Löslichkeiten als Funktion von p_{H_2} und T ; links: Wasser, rechts: n-Hexan [120].

Der Grund, warum hier die Löslichkeit von Wasserstoff auch in n-Hexan dargestellt ist, liegt darin, dass man nicht genau sagen kann, ob der Wasserstoff sofort in die wässrige Phase diffundiert oder sich zunächst in der organischen Phase löst und von hier aus über die L/L-Phasengrenzfläche in die wässrige Phase eintritt. Da wahrscheinlich beide Grenzfälle durchlaufen werden, wurde daher die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit in Relation gesetzt mit der Gaseintrags-Geschwindigkeit von Wasserstoff sowohl in die wässrige als auch in die organische Phase. Danach erhält man für das Verhältnis aus maximal beobachteter Reaktionsgeschwindigkeit bei der Prenal-Hydrierung und Stofftransportgeschwindigkeit mit n-Hexan als Lösungsmittel einen Wert von 0,008 und mit der wässrigen Pufferlösung 0,071. D.h. unabhängig davon, ob der Wasserstoff zunächst in die organische Phase oder direkt in die Katalysatorphase diffundiert, ist der Stofftransport stets viel schneller als die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit. Nach Chaudhari *et al.* [80] beträgt die Ha-Zahl somit $< 0,3$ und die Reaktion liegt im kinetisch kontrollierten Regime. Dies gilt sicherlich auch für die Citral-Hydrierung, da diese Reaktion noch langsamer ist als

die Prenal-Hydrierung (s. Tabelle 15). Die relativ niedrige Ha-Zahl lässt auch die Aussage zu, dass die chemische Reaktion, zumindest bezüglich des Wasserstoffeintrages, im Kern der wässrigen Phase stattfindet.

Analog kann nun die Stofftransportgeschwindigkeit an der L/L-Phasengrenzfläche mit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit in Relation gesetzt werden. Da Prenal sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase eine relativ hohe Löslichkeit besitzt, müssen die temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten K_N im vorliegenden Lösungsmittel-System bekannt sein, um die tatsächliche Konzentration von Prenal in der wässrigen Katalysatorphase ermitteln zu können (Glg. 68).

$$K_N = \frac{c_{PA,org}}{c_{PA,aq}} \quad (68)$$

Diese wurden experimentell als Funktion der Temperatur im Lösungsmittel-System n-Hexan / Katalysatorlösung gaschromatographisch bestimmt und sind in Abbildung 41 gezeigt.

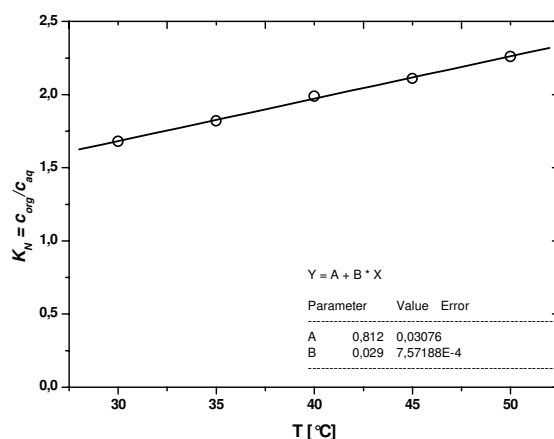


Abbildung 41 Verteilungs-Koeffizient (K_N) von Prenal im Lösungsmittel-System n-Hexan / Katalysatorlösung als Funktion der Temperatur.

Die kinetischen Untersuchungen zur Hydrierung von Prenal (s. 5.1.4) wurden typischerweise bei einer Prenal-Anfangskonzentration von $c_0 = 0,5$ M durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug dabei meist 50 °C. Bei gleichem Volumenverhältnis der beiden flüssigen Phasen gilt:

$$c_{0,PA} = c_{PA,aq} + c_{PA,org} \quad (69)$$

Der in der wässrigen Phase gelöste Anteil von Prenal (c_{aq}) kann nun mit Hilfe von Glg. 68 und 69 nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$c_{aq} = \frac{c_o}{K_{N,50^\circ C} + 1} \quad (70)$$

Daraus ergibt sich für die Gleichgewichts-Konzentration von Prenal in der Katalysatorlösung 0,15 M. Für das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und maximaler Stofftransportgeschwindigkeit resultiert damit 0,0025. Eine Stofftransportlimitierung an der L/L-Phasengrenzfläche kann also definitiv vernachlässigt werden und die Ha-Zahl liegt ebenfalls im Bereich $< 0,3$. Die Löslichkeit des Citrals in der wässrigen Phase ist wesentlich kleiner als im Falle von Prenal. Daher war auch die experimentelle Bestimmung von Verteilungskoeffizienten bezüglich der Citral-Löslichkeit im Lösungsmittel-System n-Hexan / Wasser sehr ungenau und auch nicht reproduzierbar. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass zu jeder Zeit in der organischen Phase so viel Citral im Überschuss vorliegt, dass die Löslichkeit in der wässrigen Phase den Sättigungswert von 0,0066 M erreicht [67]. Das Verhältnis aus beobachteter Reaktionsgeschwindigkeit und Stofftransportgeschwindigkeit ist auch in diesem Fall mit 0,029 sehr klein und damit auch die Ha-Zahl.

Aus diesen Erkenntnissen geht hervor, dass die Stofftransportgeschwindigkeiten sowohl an der G/L- als auch an der L/L-Phasengrenzfläche die Reaktionsgeschwindigkeit nicht limitieren. Weiterhin kann man auch schlussfolgern, dass die Ha-Zahlen so klein sind ($< 0,3$), dass die Reaktion im Kern der Katalysatorphase stattfindet und nicht an der Phasengrenzfläche.

5.1.4. Kinetische Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit *Presto Kinetics*

a) Datenbasis:

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Prenal und Citral wurde im Batch-Reaktor bei maximaler Rührgeschwindigkeit (2000 rpm) unter Vernachlässigung von

Stofftransport-Einflüssen untersucht. Bei gleichen Volumenanteilen der wässrigen und organischen Phase ($\epsilon_{\text{aq}} : \epsilon_{\text{org}} = 1:1$) wurden dabei zunächst Konzentrations-Zeit-Diagramme in Abhängigkeit von der Katalysator- und Substratkonzentration sowie als Funktion des Druckes und der Temperatur aufgenommen (Tabelle 21). Die als Grundlage zur Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Prenal-Hydrierung und Citral-Hydrierung benutzten experimentellen Daten sind in Abbildung 42 sowie Abbildung 43 gezeigt.

Tabelle 21 Variierte Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Prenal- und Citral-Hydrierung.

	Prenal-Hydrierung	Citral-Hydrierung
Parameter	Variierter Bereich	Variierter Bereich
$[Ru]$	0,0025...0,01 mol L ⁻¹	0,0025...0,0075 mol L ⁻¹
$[PA]$	0,25...1 mol L ⁻¹	0, 5...1 mol L ⁻¹
p_{H_2}	10...40 bar	5...20 bar
T_R	30...70 °C	50...80 °C

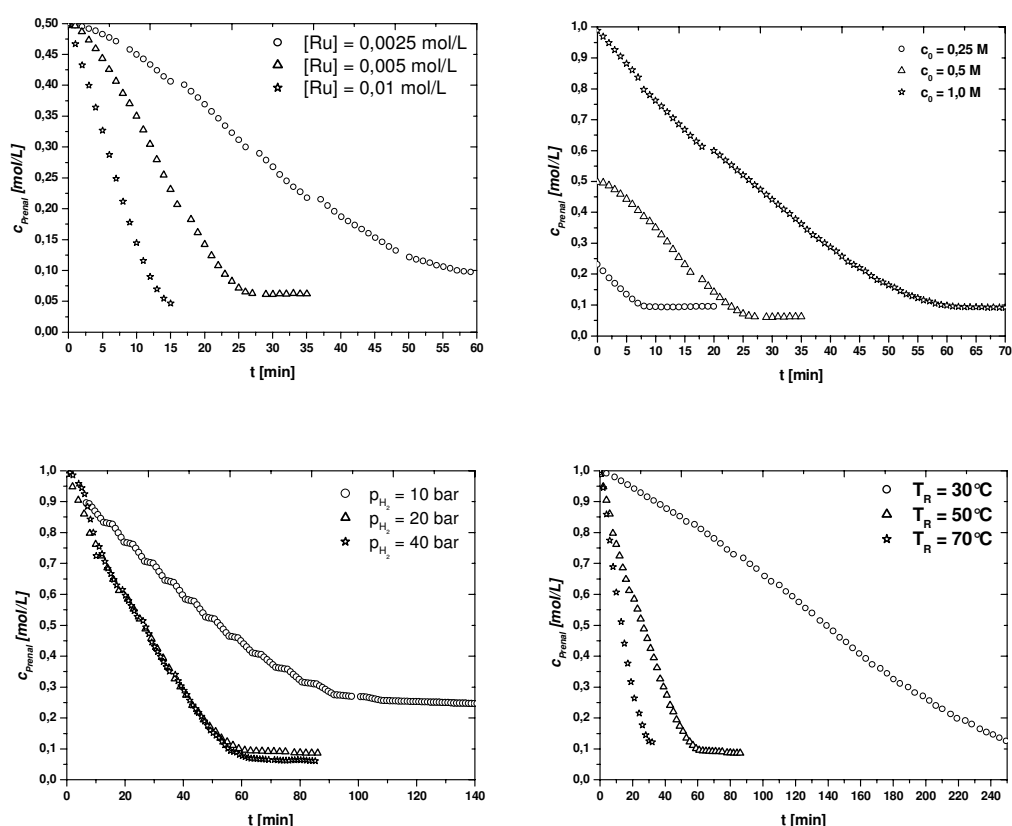


Abbildung 42 Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydrierung von Prenal in Abhängigkeit von der Ru-Konzentration (oben links), Prenal-Konzentration (oben rechts), dem Wasserstoff-Partialdruck (unten links) und der Reaktionstemperatur (unten rechts).

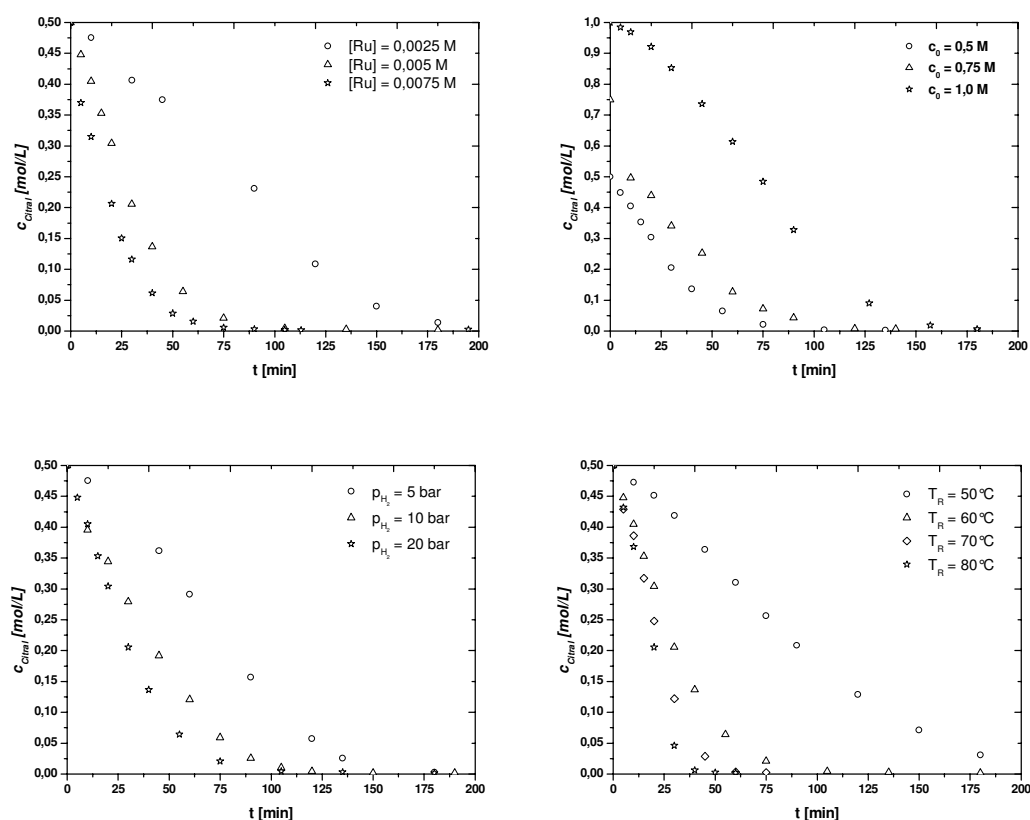


Abbildung 43 Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydrierung von Citral in Abhängigkeit von der Ru-Konzentration (oben links), Citral-Konzentration (oben rechts), dem Wasserstoff-Partialdruck (unten links) und der Reaktionstemperatur (unten rechts).

Wie erwartet nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Ru-Konzentration sowohl bei der Prenal- als auch Citral-Hydrierung deutlich zu. Interessant ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich kaum verändert, wenn die Reaktand-Konzentration variiert wird. Ebenso hat auch der Wasserstoff-Partialdruck nur einen geringen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies deutet darauf hin, dass der gelöste Wasserstoff-Anteil in der Katalysatorphase die Reaktionsgeschwindigkeit nicht limitiert. Weiterhin scheint der in der wässrigen Phase gelöste Anteil von Prenal bzw. Citral unabhängig von der im Gesamtsystem gelösten Reaktand-Menge und nur eine Funktion der Lösungsmittel-Kombination Wasser/organisches Lösungsmittel zu sein, wie nachfolgend erläutert wird.

Die Konzentration des Reaktanden in der wässrigen Phase wird im Wesentlichen durch den Verteilungs-Koeffizienten (K_N), der von der Lösungsmittel-Kombination abhängig ist, bestimmt (s. Abbildung 44).

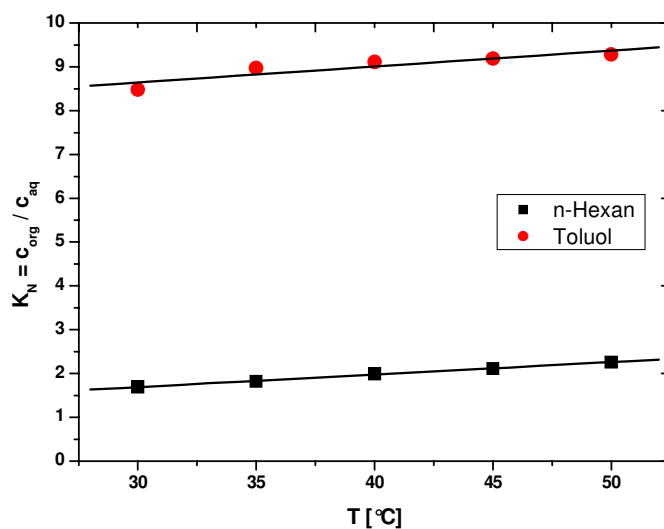


Abbildung 44 Verteilungs-Koeffizient (K_N) von Prenal im Zweiphasensystem Wasser / org. Lösungsmittel als Funktion der Temperatur.

Um zu zeigen, dass dieser Aspekt auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, wurde die Hydrierung von Prenal zusätzlich in Toluol und Essigsäureethylester als organisches Lösungsmittel durchgeführt (Abbildung 45). Wie erwartet, erhält man in Abhängigkeit von der Lösungsmittel-Kombination unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit der Löslichkeit des Prenals in der wässrigen Phase korrelieren.

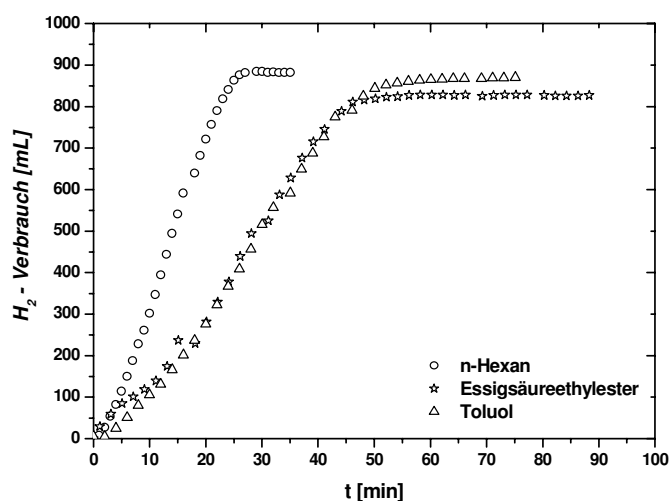


Abbildung 45 Einfluss des organischen Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75$ mL.

Die Ursache für die veränderten Prenal-Konzentrationen in der wässrigen Phase und schließlich für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten liegt darin, dass das thermodynamische Gleichgewicht bezüglich der Löslichkeits-Verteilung als Funktion der Polarität der organischen Phase verändert wird. D.h. je polarer das organische Lösungsmittel wird (n-Hexan < Toluol < Essigsäureethylester), desto mehr verlagert sich das Löslichkeits-Gleichgewicht in Richtung der organischen Phase (s. Abbildung 44) und desto geringer wird die Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abbildung 45).

Eine andere Möglichkeit, diesmal bei einer vorgegebenen Lösungsmittel-Kombination die Konzentration des Substrats in der wässrigen Phase zu variieren, ist die Ausnutzung des Salzeffektes [121,122,123]. Danach erreicht man durch die Zugabe von anorganischen Salzen eine Erhöhung der Polarität von Wasser und damit eine Verminderung der Wasser-Löslichkeit von neutralen bis unpolaren Verbindungen, was in manchen Fällen auch als *Aussalzen* bezeichnet wird. Der Effekt ist zum einen von der Konzentration des Salzes und zum anderen von dessen Setschenow-Konstante abhängig, was eine charakteristische Größe für jedes Salz in Kombination mit dem zu lösenden Substrat ist. Im Wesentlichen beruht der Salzeffekt darauf, dass um die Elektrolyt-Ionen Hydrat-Hüllen aufgebaut werden, so dass die Verfügbarkeit von freien Wasser-Molekülen zur Solvatisierung der organischen Verbindung vermindert wird. Da die Größe und Stabilität dieser Hydrat-Hüllen durch die Zusammensetzung des Salzes festgelegt ist, erklärt sich hierdurch die Notwendigkeit einer charakteristischen Konstante für jedes Salz (Setschenow-Konstante). Im Allgemeinen ist die Setschenow-Konstante umso größer, je kleiner die Ionengröße und damit höher die Ladungsdichte ist ($\text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$). Um die Löslichkeit von Prenal in der wässrigen Phase zu vermindern, wurde Na_2SO_4 in die Katalysatorphase zugegeben. Die hierdurch erreichte Erhöhung der Polarität der wässrigen Phase führt dazu, dass die Konzentration des Prenals in der Katalysatorphase stark abnimmt und damit auch die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abbildung 46).

Vernachlässigt man die Lösungsmittel-Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit, so erscheint die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von Prenal und Citral allein durch die freien Koordinationsplätze am Ru-Komplex und durch die Reaktionstemperatur limitiert zu sein.

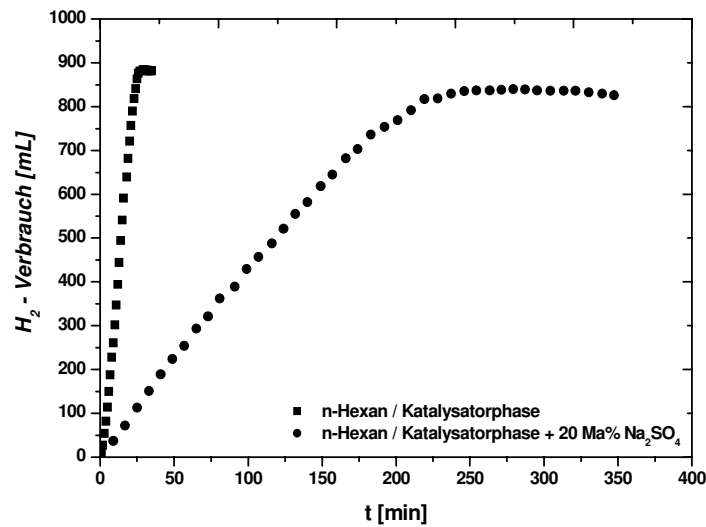


Abbildung 46 Prenal-Hydrierung mit und ohne Salzzugabe (Na_2SO_4 , 20 Ma%); $p_{\text{H}_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75$ mL.

b) Modellierung kinetischer Parameter

In Anlehnung an das kinetische Modell von Grosselin *et al.* [99] (s. Tabelle 10) wurde zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von Prenal ein formalkinetischer Ansatz ausgewählt. Dieser wurde allerdings zusätzlich um einen Inhibierungsterm erweitert, der die Prenol-Konzentration in der wässrigen Phase berücksichtigt (Glg. 71). Die Konzentration des Prenols in der wässrigen Phase kann über die Prenal-Konzentration und dem Verteilungskoeffizienten von Prenol in der wässrigen Katalysatorphase und dem organischen Lösungsmittel berechnet werden.

$$r = -\frac{d[\text{PA}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [\text{PA}]_{\text{org}}^\alpha \cdot p_{\text{H}_2, \text{g}}^\beta \cdot [\text{Ru}]_{\text{aq}}^\chi}{(1 + k_2 [\text{PO}]_{\text{aq}})} \quad (71)$$

Der Grund für den Inhibierungsterm liegt in der relativ hohen Polarität des Prenols, das daher zu einem großen Teil nicht in die organische Phase zurück diffundiert und zu einer Deaktivierung des Katalysators führt. Dies konnte durch Recycling-Versuche bestätigt werden, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit eindeutig abnimmt (s. Abbildung 47). Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Fache *et al.* [45]

veröffentlicht, wobei die Hydrierung von Prenal und Retinal mit SAP-Katalysatoren auf der Basis von Ru(II)-TPPTS untersucht wurde.

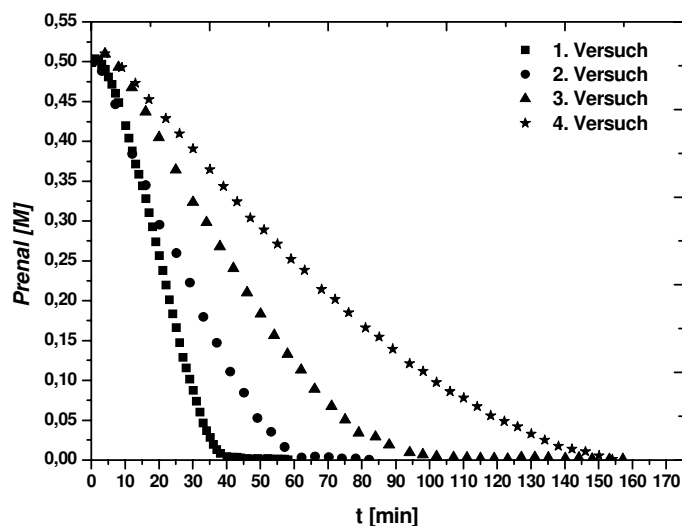


Abbildung 47 Reaktionsgeschwindigkeit der Prenal-Hydrierung bei wiederholten Messungen mit derselben Katalysatorlösung; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75$ mL, Lösungsmittel: n-Hexan.

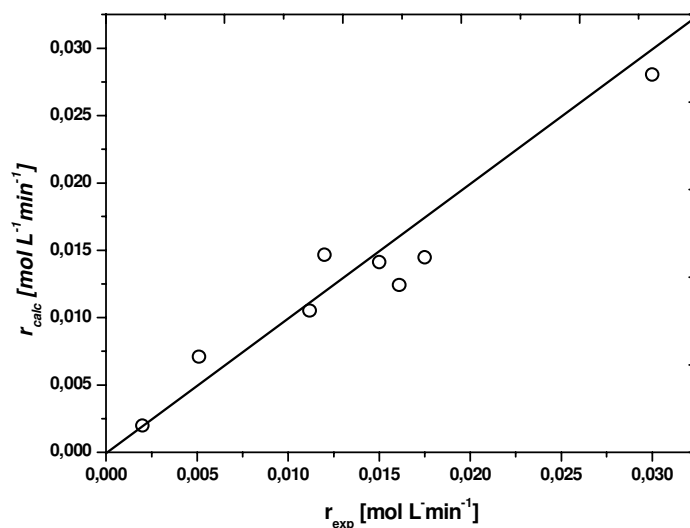
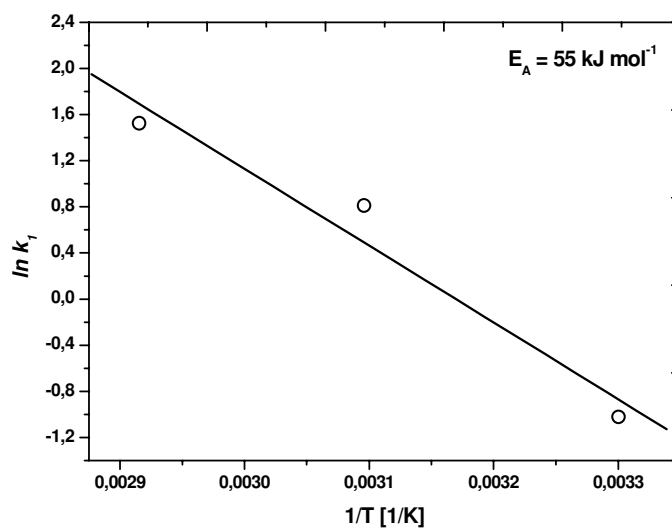
Der Rückgang der katalytischen Aktivität aufgrund von Katalysator-Leaching kann ausgeschlossen werden, da die organische Phase nach jedem Reaktionszyklus über ^1H -NMR untersucht wurde. TPPTS konnte dabei im Rahmen der Messgenauigkeit nicht detektiert werden.

Das kinetische Modell wurde mit der Software *Presto Kinetics* analysiert. Hierzu wurde als Reaktormodell wie auch im Experiment ein diskontinuierlicher Rührkesselreaktor ausgewählt. Das kinetische Modell (Glg. 71) wurde über das ODE-Modul in *Presto* eingegeben (s. Anhang, Kap. 7.8.1.1). Zur Modellierung der Reaktionsparameter wurden jeweils diejenigen Datensätze eingelesen, bei denen die entsprechende Reaktand-Konzentration variiert wurde. Erst danach wurden die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur angepasst. Die mit diesen Parametern (s. Tabelle 22) errechneten Reaktionsgeschwindigkeiten sind im nachfolgenden Paritätsdiagramm zusammen mit den experimentell ermittelten Werten miteinander verglichen (Abbildung 48).

Die Temperatur-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit lieferte eine Aktivierungsenergie von 55 kJ mol^{-1} (s. Arrhenius-Plot, Abbildung 49).

Tabelle 22 Ergebnisse der Parameter-Optimierung bei der Prenal-Hydrierung.

Parameter	Optimierter Wert	95% Konfidenzintervall	Standardfehler
α	0,22	$\pm 2,26 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$
β	0,24	$\pm 1,06 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$
χ	0,99	$\pm 1,25 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-3}$
$k_1 (50^\circ\text{C})$	2,25	$\pm 1,58 \cdot 10^{-1}$	$8,08 \cdot 10^{-2}$
k_2	2,37	$\pm 1,68 \cdot 10^{-1}$	$8,58 \cdot 10^{-2}$


Abbildung 48 Korrelation experimentell ermittelter und berechneter Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich Prenal-Hydrierung.

Abbildung 49 Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Prenal-Hydrierung.

Citral unterscheidet sich von Prenal im Wesentlichen in seiner Polarität und damit zusammenhängend in der viel geringeren Wasser-Löslichkeit. Nicht nur vor diesem Hintergrund, sondern weil die Citral-Hydrierung als Modellreaktion auch im Kreislaufreaktor detailliert untersucht wurde, sollte auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung im Batch-Reaktor modelliert werden. Im Gegensatz zur Prenal-Hydrierung wurde bei Recycling-Experimenten mit derselben Katalysatorlösung kein Aktivitätsverlust beobachtet (s. Abbildung 50).

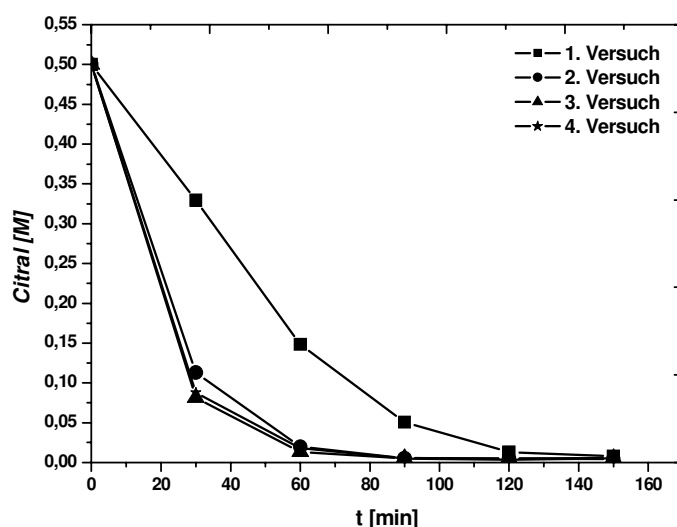


Abbildung 50 Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung bei wiederholten Messungen mit derselben Katalysatorlösung; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Citral}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75$ mL, Lösungsmittel: n-Hexan.

Es war sogar eine Erhöhung der Aktivität für die nachfolgenden Testläufe nach dem ersten Versuch zu verzeichnen. Bei jeder frisch angesetzten Katalysatorlösung wird der aktive Komplex-Katalysator während einer anfänglichen Initialisierungsphase generiert (s. Abbildung 30), die in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen etwa 10 min dauert. Während dieser Phase ist demnach die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung sehr langsam. Wird die Katalysatorphase nach dem Versuch erneut eingesetzt, so liegen die Ru-Komplexe bereits als katalytisch aktive Spezies vor und die Hydrierung des Reaktanden erfolgt sofort nach Beginn der Reaktion. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit erscheint daher im 1. Versuch langsamer zu sein als in den nachfolgenden Versuchen. Die Katalysator-Deaktivierung wurde bei der Hydrierung von Prenal damit begründet, dass sich Prenol in der wässrigen Katalysatorphase anreichert und möglicherweise den Katalysator blockiert. Da Citral

und auch Nerol sowie Geraniol sehr schlecht in Wasser löslich sind, tritt hier keine Deaktivierung auf. Allein vor diesem Gesichtspunkt ist die Citral-Hydrierung für kontinuierliche Untersuchungen im Kreislaufreaktor über einen längeren Zeitraum besser geeignet als die Prenal-Hydrierung. Als Geschwindigkeitsmodell wurde daher ein formalkinetischer Ansatz ohne Inhibierungsterm benutzt (Glg. 72).

$$r = -\frac{d[\text{CA}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CA}]_{\text{org}}^{\alpha} \cdot p_{\text{H}_2, \text{g}}^{\beta} \cdot [\text{Ru}]_{\text{aq}}^{\chi} \quad (72)$$

Die Modellierung kinetischer Parameter wurde analog zur Prenal-Hydrierung mit *Presto Kinetics* durchgeführt. So wurde als Reaktor-Modell ein diskontinuierlicher Rührreaktor ausgewählt und das kinetische Modell über das ODE-Modul formuliert (s. Anhang, Kap. 7.8.1.2). Zur Bestimmung eines kinetischen Parameters bezüglich eines Reaktanden wurden jeweils drei Versuchsreihen eingelesen, bei denen die Konzentration des entsprechenden Reaktanden variiert wurde. Nach Anpassung aller Parameter wurde die Geschwindigkeitskonstante k_1 bei 60 °C durch die Eingabe aller Versuchsreihen bei dieser Temperatur ermittelt. Es fällt auf, dass die Reaktionsordnung bezüglich Citral doppelt so hoch ist wie die von Prenal (s. Tabelle 23). Dies deutet darauf hin, dass der Citral-Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche aufgrund der niedrigeren Wasser-Löslichkeit des Citrals die Reaktionsgeschwindigkeit mehr beeinflusst. In Kapitel 5.1.3.3 wurde bereits gezeigt, dass die Stofftransportgeschwindigkeit an der L/L-Phasengrenzfläche bei der Hydrierung von Citral auf der Basis der berechneten k_{LLaT} -Werte langsamer ist als bei der Prenal-Hydrierung. Dies zeigt sich nun auch bei den modellierten Reaktionsordnungen bezüglich Prenal und Citral.

Tabelle 23 Ergebnisse der Parameter-Optimierung bei der Citral-Hydrierung.

Parameter	Optimierter Wert	95% Konfidenzintervall	Standardfehler
α	0,46	$\pm 1,04 \cdot 10^{-2}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$
β	0,19	$\pm 2,66 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$
χ	1,13	$\pm 7,10 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$
$k_1(60^\circ\text{C})$	3,02	$\pm 5,47 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$

Nachfolgend ist das Paritätsdiagramm für die Hydrierung von Citral bezüglich der experimentell und theoretisch ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt (s. Abbildung 51).

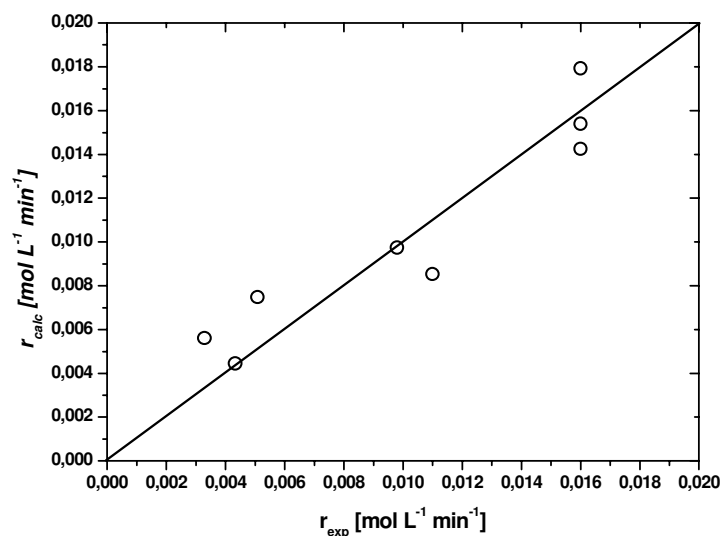


Abbildung 51 Paritätsdiagramm experimentell ermittelter und berechneter Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich Citral-Hydrierung.

Die Aktivierungsenergie (E_A) wurde über eine Arrhenius-Auftragung von $k(T)$ ermittelt (Abbildung 52) und beträgt 37 kJ mol^{-1} . Auffallend ist, dass dieser Wert zu niedrig für eine kinetisch kontrollierte Reaktion ist, obwohl in vorangegangenen Experimenten eine Stofftransport-Limitierung ausgeschlossen wurde. Dadurch, dass die Löslichkeit des Citrals in der wässrigen Phase sehr niedrig ist, führt auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur offensichtlich nur zu einer geringen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit.

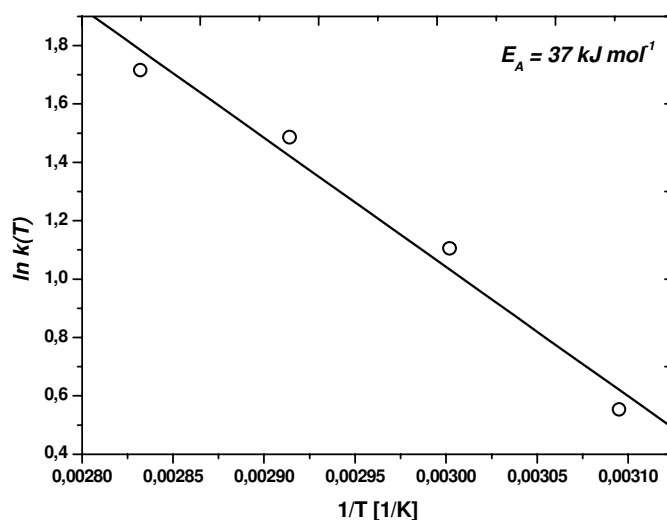


Abbildung 52 Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Citral-Hydrierung.

Sowohl bezüglich der Hydrierung von Prenal als auch Citral wurden die berechneten und experimentell erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten zusätzlich über eine Residual-Analyse ausgewertet [75], um die Zuverlässigkeit der modellierten Reaktionsparameter zu belegen (s. Abbildung 53). Danach müssen die gegen die experimentellen Messwerte (r_{exp}) aufgetragenen relativen Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten ($1-(r_{\text{calc}}/r_{\text{exp}})$) zufällig verteilt sein, was belegt werden kann.

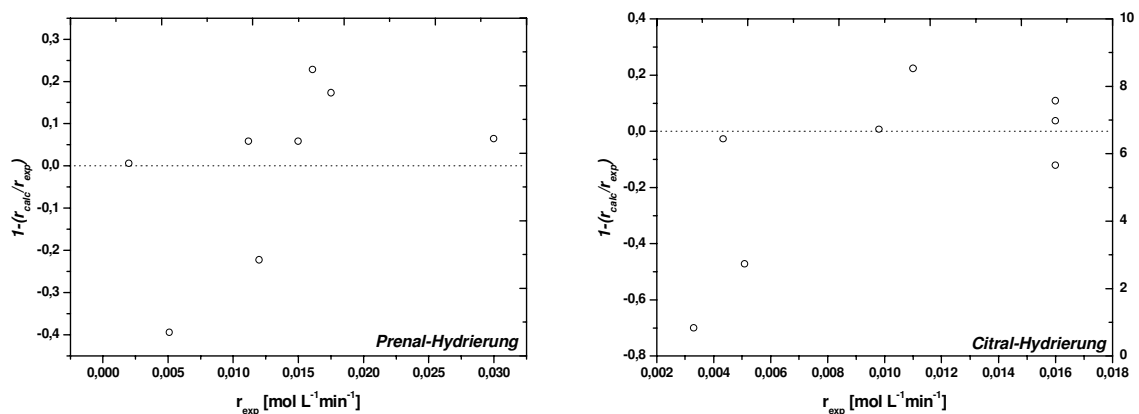


Abbildung 53 Residual-Analyse der berechneten und experimentell erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten; (links) Prenal-Hydrierung, (rechts) Citral-Hydrierung.

5.2. Reaktionstechnische Aspekte der wässrigen Mehrphasenkatalyse im kontinuierlich geführten Kreislaufreaktor

5.2.1. Wässrige und nicht wässrige Mehrphasenkatalyse im Kreislaufreaktor

Der Kreislaufreaktor eignet sich sehr gut zur Durchführung von Mehrphasenreaktionen, wobei im Rahmen der Promotionsarbeit nur G/L/L-Systeme untersucht wurden. Durch eine geeignete Methode, wonach feste Katalysatoren an einer Matrix (z.B. Monolithe) immobilisiert werden und diese im Reaktor platziert wird, kann der Reaktor auch zur Untersuchung von G/L/S-Systemen eingesetzt werden.

Neben kinetischen Studien eignet sich generell ein kontinuierlich geführter Reaktor besser zur Untersuchung des Deaktivierungs-Verhaltens der Katalysatorphase als

ein Batch-Reaktor. Durch die Kreislaufführung von Substrat- und Katalysatorphase kann es zu einer Anreicherung von (Neben-)Produkten in der Katalysatorphase kommen, durch die die Aktivität des Katalysators vermindert wird. Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit über einen längeren Zeitraum wären damit nicht mehr brauchbar. Dies wurde zunächst für die Citral-Hydrierung mit dem Ru(II)-TPPTS Katalysator über mehrere Stunden bei identischen Reaktionsbedingungen überprüft (Abbildung 54).

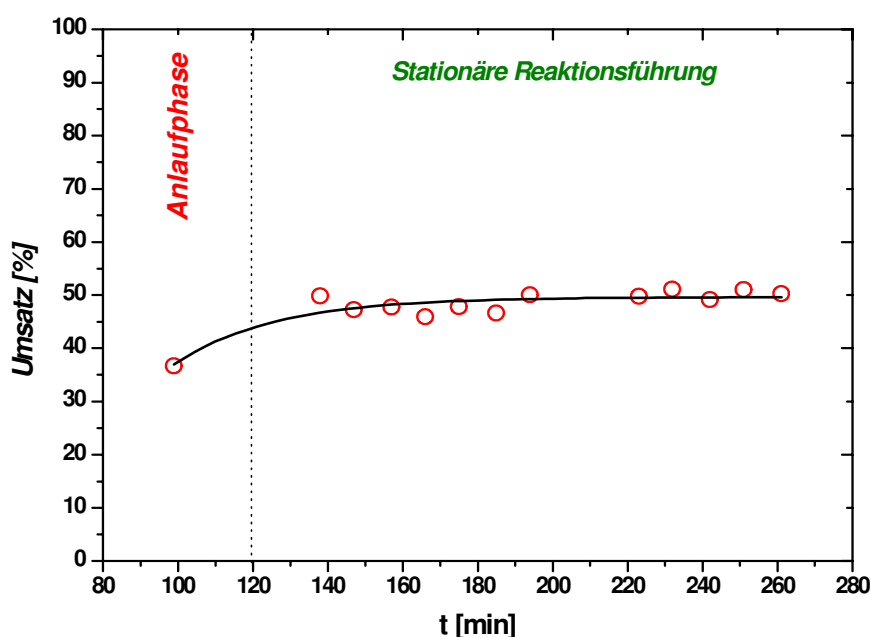
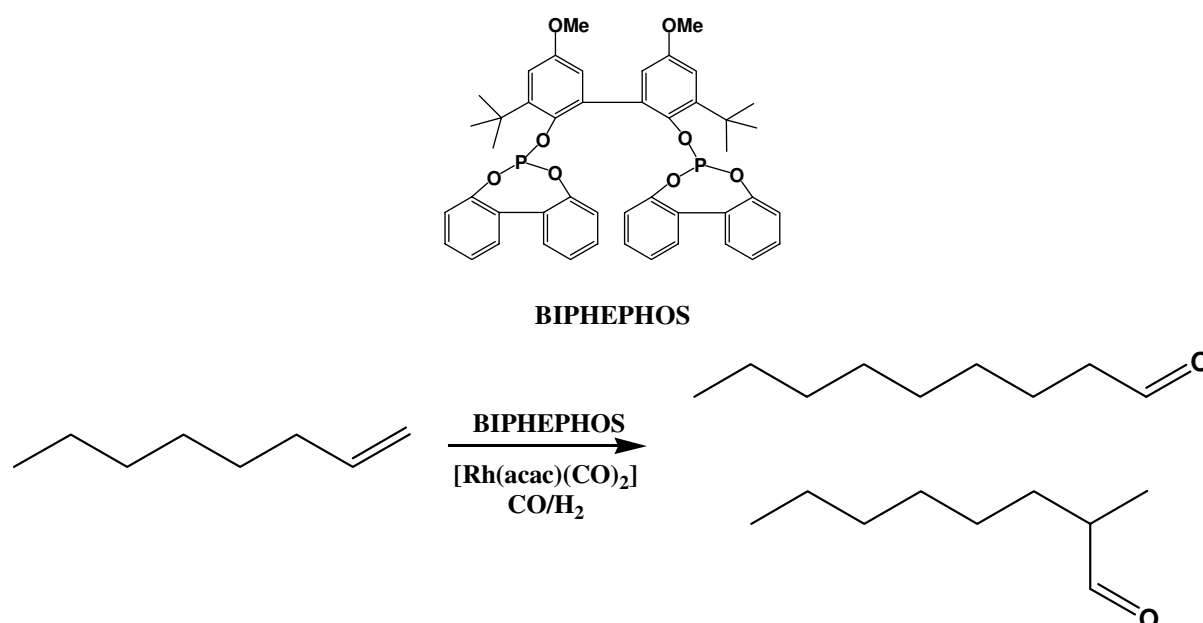


Abbildung 54 Untersuchung zum Deaktivierungs-Verhalten bei der Citral-Hydrierung; $T = 70^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 250 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 80 \text{ mL min}^{-1}$.

Da zu Beginn der Reaktion etwa 300 mL Edukt-Lösung in den Reaktor vorgelegt werden und der Feed-Strom nur 3 mL min^{-1} beträgt, erreicht man ein stationäres Verhalten der Anlage erst nach etwa 120 Minuten. Eine Deaktivierung der Katalysatorphase konnte auch nach einer Betriebszeit von über 4 Stunden nicht beobachtet werden. Des Weiteren wurde die Katalysatorphase mit der organischen Phase nicht ausgetragen, was die Funktionsweise des Kreislaufreaktors bestätigt. Als Lösungsmittel für die organische Phase wurde n-Hexan gewählt, da das Zweiphasensystem n-Hexan/Wasser eine gute und schnelle Trennung im Phasenseparator gewährleistet.

Um die generelle Anwendbarkeit des Kreislaufreaktors auf wässrige und nicht wässrige G/L/L-Mehrphasensysteme zu überprüfen, wurde in Kooperation mit einem

Projektpartner** die Langzeit-Stabilität eines Hydroformylierungs-Katalysators getestet. Als Edukt wurde dabei 1-Octen gewählt. Aus Batch-Experimenten war bereits bekannt [124,125], dass die Hydroformylierung im Mehrphasensystem Propylencarbonat (Katalysatorphase)/iso-Dodecan/Synthesegas mit dem Katalysator Rh(I)-BIPHEPHOS mit einer hohen Selektivität zum n-Nonanal durchgeführt werden kann (Schema 23). Bei einer Temperatur von 80 °C und einem Synthesegas-Druck von 20 bar ($\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$) erreicht man einen Umsatz von 97% bei einer n-Nonanal Selektivität von 63% ($t = 4$ h).



Schema 23 Hydroformylierung von 1-Octen mit dem Katalysator Rh(I)-BIPHEPHOS zu n-Nonanal und iso-Nonanal im Mehrphasensystem [124].

Der Rh-Katalysator mit dem chelatisierenden Phosphit-Liganden BIPHEPHOS ist zwar n-selektiv, allerdings stellt sich noch vor der Hydroformylierung ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem 1-, 2-, 3- und 4-Octen ein, was ebenfalls zur Bildung von iso-Aldehyden führt. Aus thermodynamischen Gründen liegt das Gleichgewicht stärker auf der Seite der internen Olefine. Die Isomerisierung vom terminalen zum internen Olefin läuft dabei um den Faktor 3,5 schneller ab als umgekehrt. Die Selektivität zum n-Nonanal kann allerdings bis auf einen Wert von 95% angehoben werden, wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird (125 °C). Die Hydroformylierung wurde im Kreislaufreaktor bei einer Temperatur von 70 °C und zunächst 10 bar CO/H_2 -Druck durchgeführt, wobei der Druck nach 4,5 Stunden auf

** Prof. Dr. Arno Behr, Lehrstuhl für Technische Chemie A, Universität Dortmund.

5 bar reduziert wurde. Alle übrigen Reaktionsbedingungen wurden konstant gehalten (Abbildung 55).

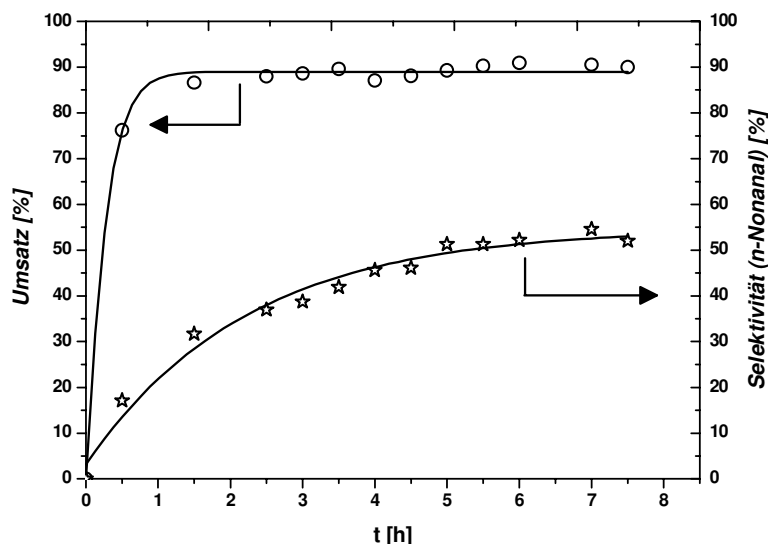


Abbildung 55 Langzeit-Stabilität des Rh(I)-BIPHEPHOS Katalysators bei der Hydroformylierung von 1-Octen im Mehrphasensystem Propylencarbonat/iso-Dodecan/Synthesegas; $T = 70^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10 / 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $[1\text{-Octen}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Rh}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{Rh}]/[\text{P}] = 1/10$.

Trotz der Veränderung des Druckes nach 4,5 Stunden ändert sich der Umsatz über den gesamten gemessenen Zeitraum von 8 h nicht. Allerdings nimmt die Selektivität zum n-Nonanal langsam zu bis sie nach etwa 5 h ein Plateau von ungefähr 52% erreicht. Während der Reaktion entstehen neben dem Zielprodukt n-Nonanal drei weitere Produkte, bei denen es sich wie erwartet um isomere Octene handelt. Das Gleichgewicht zwischen diesen Isomeren stellt sich sehr schnell ein (ca. 45 min), so dass der Umsatz bereits nach 1 h schon auf 85% ansteigt und sich im weiteren Verlauf auch nicht mehr wesentlich verändert. Dies ist auch der Grund, warum die Selektivität zum n-Nonanal am Anfang der Reaktion sehr niedrig ist. Wegen der hohen n-Selektivität des Katalysator-Systems verschiebt sich die Selektivität mit fortschreitender Reaktionszeit zugunsten des n-Nonanals. Durch die Absenkung des Druckes wird sogar eine leichte Verbesserung der Selektivität erreicht. Die erhaltenen Umsatz- (90%) und Selektivitäts-Werte (52%) im Kreislaufreaktor (Verweilzeit $\approx 4,5 \text{ h}$) sind denen aus dem Batch-Reaktor sehr ähnlich (Batch-Reaktor: $X = 97 \%$, $S = 63 \%$ bei $p_{\text{H}_2/\text{CO}} = 20 \text{ bar}$ und $t = 4 \text{ h}$ [125]). Der höhere Umsatz sowie

die etwas verbesserte Selektivität zum n-Nonanal im Batch-Reaktor sind vor allem auf die höhere Reaktionstemperatur (80 °C) zurückzuführen. Im Kreislaufreaktor konnte weiterhin die Langzeit-Stabilität des Katalysator-Systems sowie die generelle Anwendbarkeit des Reaktors für sowohl wässrige als auch nicht wässrige G/L/L-Mehrphasensysteme bestätigt werden.

5.2.2. Einfluss der Mischergeometrie auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Hydrierung von Citral in der wässrigen Mehrphasenkatalyse verlangt nach einer effektiven Vermischung der beiden flüssigen Phasen, da die Löslichkeit von Citral in der wässrigen Phase sehr niedrig ist und damit den limitierenden Faktor bezüglich der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Die Effizienz von verschiedenen Mischergeometrien und einer Füllkörper-Packung wurde im Vergleich zum Leerrohr anhand der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten unter sonst konstanten Reaktionsbedingungen überprüft. Die Reaktion wurde bei 50 °C und $p_{H_2} = 5$ bar im Glasrohr-Reaktor durchgeführt, um auch die Bläschen- und Tröpfchengrößen als Funktion der Mischergeometrie photographisch erfassen zu können. Weiterhin wurde der mischerspezifische Verwirbelungsgrad, der die Effizienz der Vermischung charakterisiert, durch eine Simulation der Fluid-Dynamik mit der Software *Femlab 3.0* für eine einphasige Strömung gezeigt. Als Grundlage für die Berechnung der 3D Simulation diente dabei das Fluid-Modell *Incompressible Navier-Stokes* aus dem *Chemical Engineering* Modul.

In Abbildung 56 sind die beiden Mischertypen sowie die Füllkörper-Packung photographisch wiedergegeben.



Abbildung 56 Unterschiedliche Mischer für die Citral-Hydrierung; links: *Siebplatte*, mitte: *Doppelhelix*, rechts: *Spiral-Füllkörper*.

Die bei stationärem Betrieb erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Relation zu den Ergebnissen im Leerrohr in Abbildung 57 dargestellt.

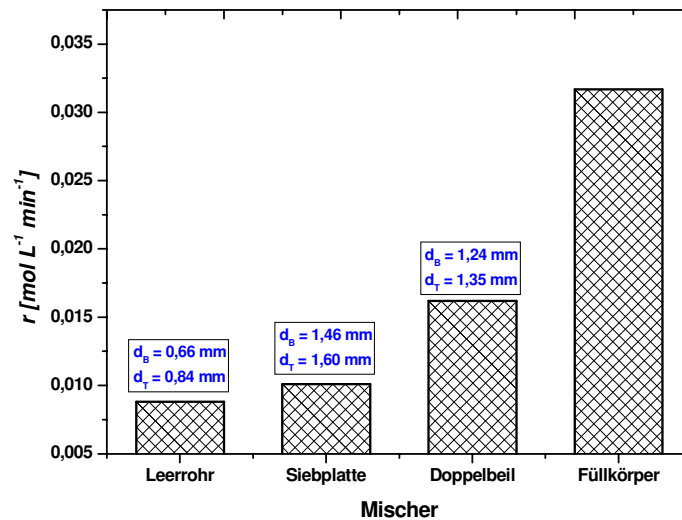


Abbildung 57 Beobachtete Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Mischer bei stationärem Betrieb; $T = 50^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$.

Das beste Ergebnis wird mit einer Füllkörper-Packung erreicht, während mit den statischen Mixern und im Leerrohr die Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich geringer sind. Dies deutet daraufhin, dass die spezifische Austauschfläche sowie die Durchmischung beziehungsweise der Turbulenzgrad bei Einsatz von den Füllkörpern höher ist als mit den statischen Mixern oder im Leerrohr wie von Baerns *et al.* [75, S. 258 ff.] dokumentiert wird (s. Tabelle 24).

Tabelle 24 Bläschen-/Tröpfchengrößen und typische Arbeitsbereiche in Blasensäulen und Füllkörperkolonnen (Gleichstrom) [75].

Reaktortyp	d_B/d_T [μm]	$k_L \cdot 10^2$ [cm s^{-1}]	a [$\text{cm}^2 \text{cm}^3$]
Blasensäule*	> 1000	1 - 4	0,5 - 6
Füllkörperkolonne	100 - 500	0,4 - 6	0,1 - 17

*Die Blasensäule soll hier stellvertretend für den Rohrreaktor mit und ohne statische Mischer mit der Füllkörperkolonne verglichen werden.

Leider konnten die Bläschen- sowie Tröpfchengrößen bei Einsatz der Füllkörper nicht experimentell bestimmt werden, da der sichtbare Bereich an der Reaktorwand als

nicht repräsentativ für den gesamten Reaktor anzusehen ist. Ein weiterer Nachteil von Füllkörper-Packungen im Allgemeinen ist auch der mit ihrem Einsatz verbundene Druckverlust, der eine industrielle Anwendung sehr energie- und kostenintensiv gestaltet. In den folgenden Ausführungen wird daher bei der Diskussion der Bläschen-/Tröpfchengrößen und der CFD-Berechnungen nur auf die Ergebnisse mit den beiden statischen Mischern im Vergleich zum Leerrohr eingegangen.

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei den statischen Mischern über der im Leerrohr. Die *Doppelbeil*-Mischer sorgen weiterhin für eine bessere Durchmischung als die *Siebplatten*-Mischer, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu verdoppelt wird. Um sicher zu sein, dass die unterschiedlichen Umsätze nicht darauf zurückzuführen sind, dass die Gesamt-Verweilzeit in der Anlage durch den Einsatz von verschiedenen Mischern verändert wird, wurden diese nach [75] über eine Sprungfunktion als Eingangssignal gemessen. Hierbei wird die Konzentration des Tracers am Reaktoreingang sprunghaft bei $t = 0$ geändert (c_0) und am Reaktorausgang das Antwortsignal $c(t)$ als Funktion der Zeit gemessen. Die Tracer-Konzentration $c(t)$ am Reaktorausgang wird auf die Eingangskonzentration vom Tracer c_0 bezogen und wird als F-Kurve (Summenkurve) bezeichnet (Glg. 73). Diese kann nur Werte zwischen 0 und 1 einnehmen.

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad (73)$$

Zwischen der Verweilzeitfunktion $E(t)$ und der F-Kurve besteht folgender Zusammenhang:

$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (74)$$

Somit erhält man die mittlere Verweilzeit im Reaktor nach:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^1 t dF \quad \text{bzw.} \quad \bar{t} \approx \sum_i t_i \Delta F_i \quad (75)$$

Praktisch wurde dies so umgesetzt, dass bei Standard-Betriebsbedingungen der Anlage ($V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$) zu der Zeit $t = 0$ an der HPLC-Pumpe von reinem n-Hexan auf eine Citral-Lösung bekannter Konzentration (c_0) umgeschaltet wurde. Der Volumenstrom wurde dabei nicht verändert. Die Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten wurden alle ohne den Katalysator durchgeführt.

Die Summenkurven wurden sowohl im Leerrohr als auch mit den zwei verschiedenen statischen Mixern *Doppelbeil* und *Siebplatte* ermittelt. Diese sind in Abbildung 58 aufgeführt und zeigen keine gravierenden Abweichungen. Ebenso stimmen auch die Verweilzeit-Verteilungskurven, die über die zeitliche Ableitung der Summenkurven erhalten werden (Glg. 74), gut überein.

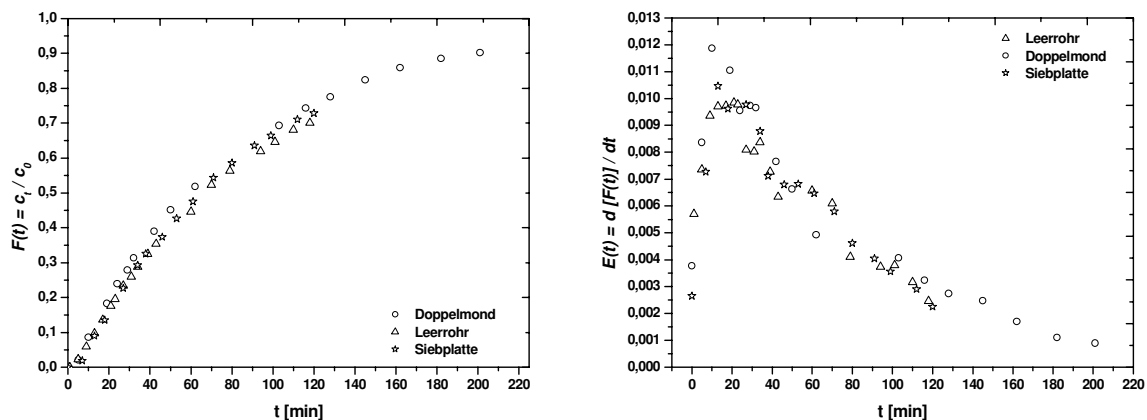


Abbildung 58 Summenkurve und Verweilzeitverhalten im Leerrohr und mit verschiedenen Mixern.

Das Verweilzeitverhalten in der Anlage wird demnach durch den Einsatz von verschiedenen Mixern nicht beeinflusst und die unterschiedlichen Ergebnisse sind ausschließlich auf die Effizienz verschiedener Mischer zurückzuführen.

Bläschen- und Tröpfchenverteilungen unter Reaktionsbedingungen mit den statischen Mixern *Doppelbeil* und *Siebplatte* sowie im Leerrohr sind nachfolgend dargestellt. Die mittleren Bläschen- und Tröpfchengrößen, die aus den Verteilungskurven berechnet wurden, sind ebenfalls angegeben.

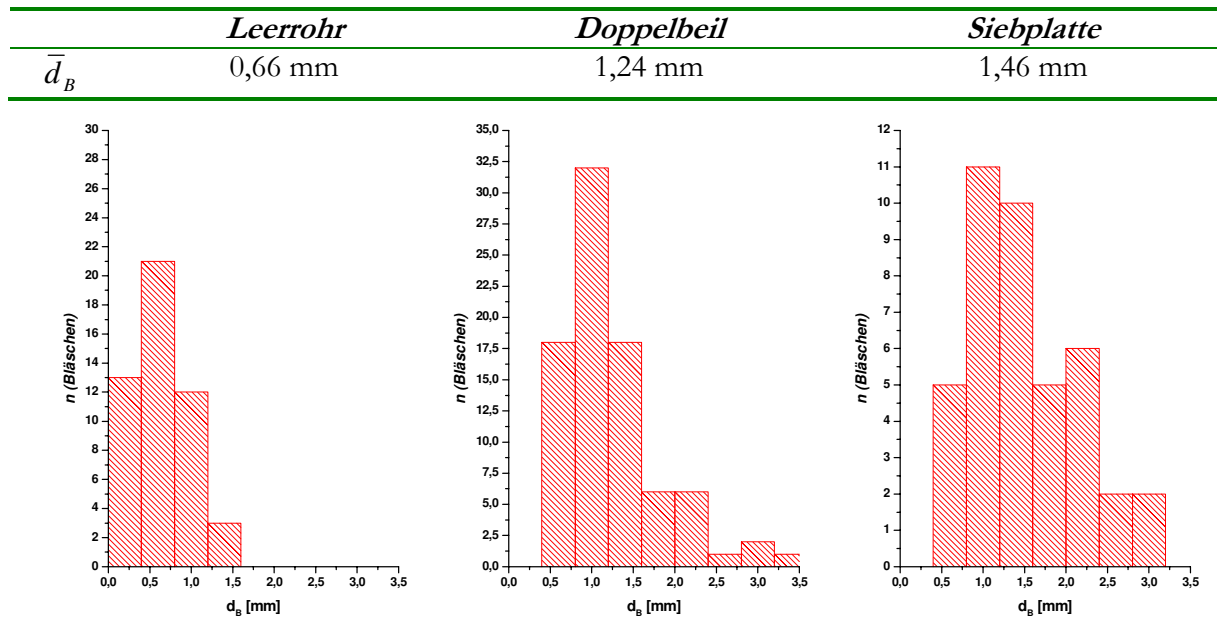


Abbildung 59 Bläschengrößen-Verteilung im Leerrohr und als Funktion der Mischergeometrie.

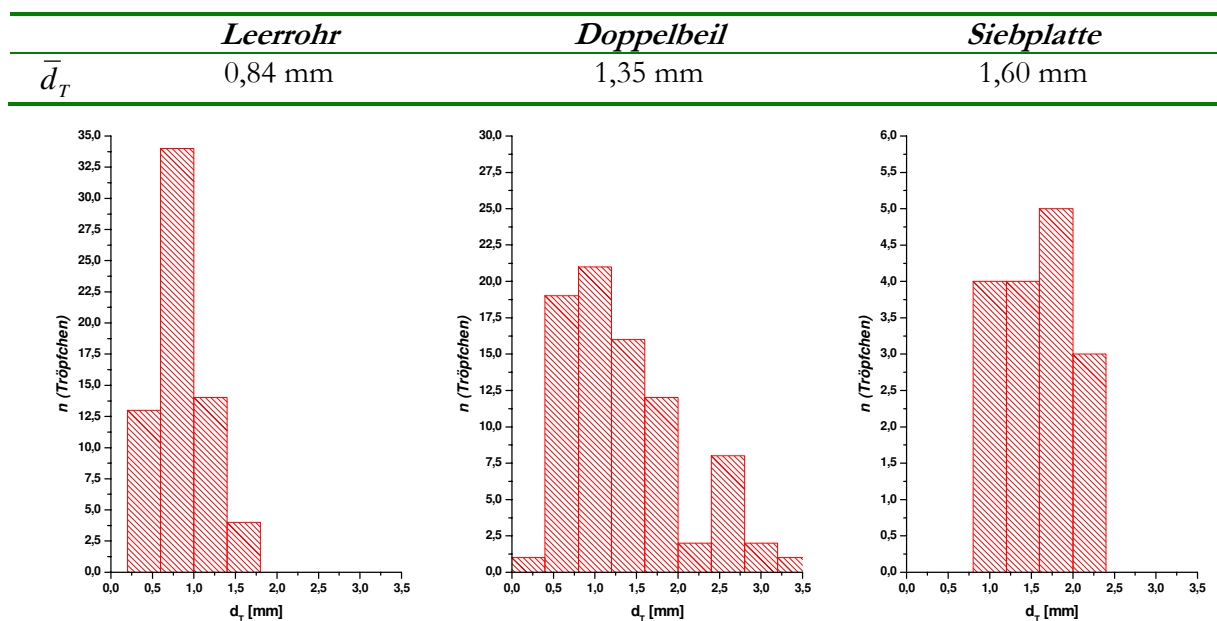


Abbildung 60 Tröpfchengrößen-Verteilung im Leerrohr und als Funktion der Mischergeometrie.

Die Aufnahmen zur Bestimmung der Tröpfchengrößen-Verteilung mit dem Mischer *Siebplatte* konnten nicht hinreichend genau untersucht werden, da nur wenige Tröpfchen für die Auswertung klar erfasst werden konnten. Allerdings deckt sich die mittlere Tröpfchengröße mit dem Trend bei den mittleren Bläschengrößen. Bei der Betrachtung der erhaltenen Werte fällt auf, dass im Leerrohr deutlich kleinere Bläschen- und Tröpfchengrößen auftreten als bei den statischen Mixern. Offensichtlich fördert der Kontakt zur Mischer-Oberfläche die Koagulation der

Bläschen und Tröpfchen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Leerrohr trotz der kleineren mittleren Durchmesser und der daraus resultierenden größeren Austauschfläche (s. Tabelle 25) dennoch am geringsten (s. Abbildung 57). Im Falle der statischen Mischer korrelieren die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den kleineren Durchmessern und der Zunahme der Phasengrenzflächen. Allerdings fällt auf, dass beim Vergleich der Werte bezüglich der *Siebplatten*- und *Doppelbeil*-Mischer sich die spezifischen Austauschflächen an der G/L- bzw. L/L-Phasengrenzfläche nur geringfügig ändern während sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Mischer *Doppelbeil* nahezu verdoppelt. Aufgrund dieser Beobachtungen lässt sich feststellen, dass nicht nur die Generierung einer großen Austauschfläche für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sein kann, sondern auch die Hydrodynamik im Reaktor als Funktion der Mischergeometrie untersucht werden muss.

Tabelle 25 Mittlere spezifische Austauschflächen im Leerrohr und als Funktion der Mischergeometrie.

	Leerrohr	Siebplatte	Doppelbeil
$a_B \text{ [m}^{-1}\text{]}^*$	491	222	261
$a_T \text{ [m}^{-1}\text{]}^*$	1007	529	627

* berechnet nach Glg. 22.

Die Reynolds-Zahl bezüglich der wässrigen Phase, in die sowohl Citral als auch Wasserstoff hinein diffundieren, beträgt unter Reaktionsbedingungen ($T = 60^\circ\text{C}$) und bei einer Standard-Strömungsgeschwindigkeit von 300 mL min^{-1} etwa 980 und liegt damit im laminaren Bereich (bezogen auf das Leerrohr). Hieraus würde im Leerrohr eine geringe Durchmischung eines Volumenelementes während seiner Verweildauer im Reaktor und somit ein niedrigerer Stoffaustausch zwischen den Phasen resultieren. Dies führt trotz einer höheren spezifischen Austauschfläche zu einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Reaktionsführung mit Mischereinbauten. Durch die Einbauten wird das Fluid starken Scherkräften ausgesetzt, die die Vermischung und damit den Konzentrationsausgleich fördern. Der zunächst negative Effekt der Vergrößerung der Tröpfchen bzw. Bläschen in der Katalysatorphase wird durch die bessere Verwirbelung des Fluids mehr als kompensiert. Abbildung 61 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung und die Stromlinien für einen Ausschnitt des Reaktors mit den beiden statischen Mixern.

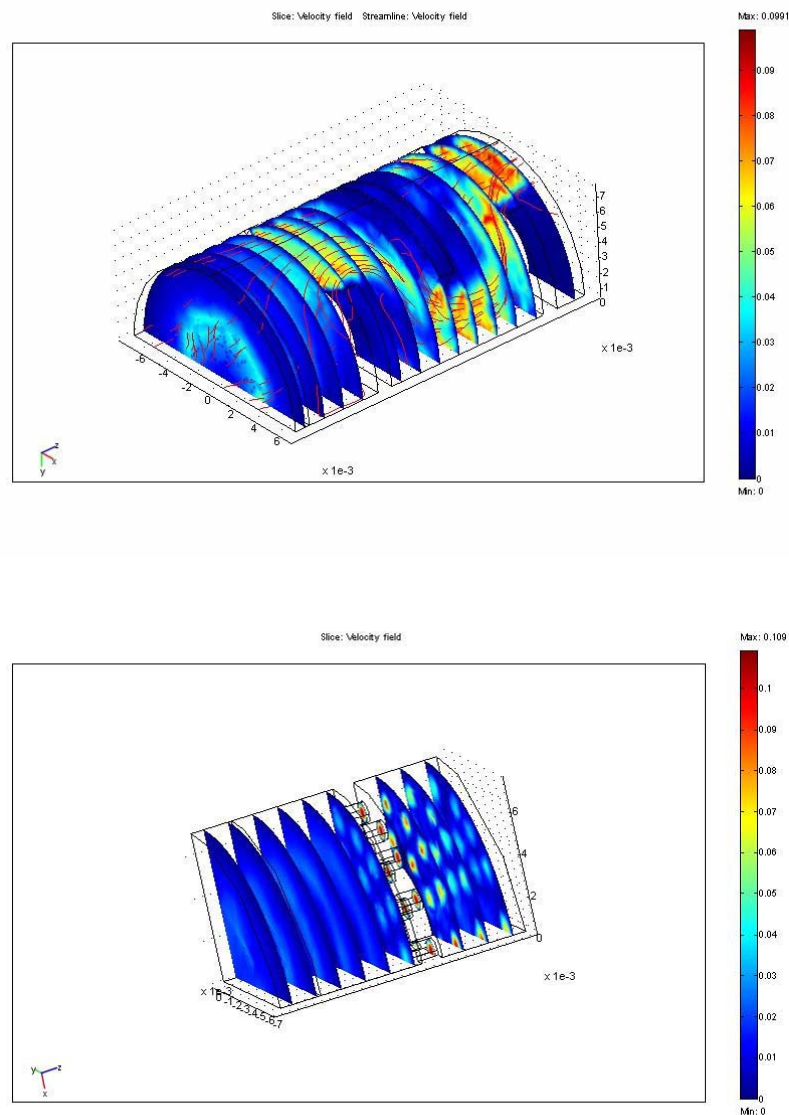


Abbildung 61 CFD-Berechnungen zur Fluid-Dynamik im Reaktor als Funktion der Mischer; oben: *Doppelbeil*, unten: *Siebplatte*.

Bei der Eingabe der Simulationsparameter wurde aus Gründen der Rechenkapazität die Eingangs-Strömungsgeschwindigkeit als $0,01 \text{ m s}^{-1}$ statt $0,0325 \text{ m s}^{-1}$ ($= \dot{V}_{\text{aq}}$) definiert. Für eine rein qualitative Beschreibung der Strömungsverhältnisse im Reaktor sollte dies allerdings nicht sehr wichtig sein. Die berechneten Strömungslinien und Geschwindigkeitsfelder geben gute Hinweise auf die Vermischung innerhalb der wässrigen kontinuierlichen Katalysatorphase und auf die Ausnutzung des Reaktorvolumens. Während mit dem Mischer *Doppelbeil* trotz laminarem Einströmverhalten deutlich turbulente Bereiche generiert werden, die den Stofftransport und damit die Reaktionsgeschwindigkeit begünstigen, bilden sich mit

den *Siebplatten*-Mischern nur laminare Kanäle aus, in deren Kern die Geschwindigkeit zwar deutlich höher ist, aber sich keine Verwirbelungen ausbilden. Wie die CFD-Bilder zeigen, werden für beide Mischertypen lokale Strömungsgeschwindigkeiten und damit Re-Zahlen erreicht, die um den Faktor 10 höher sind als am Reaktoreingang. Da der Stoffdurchgangskoeffizient über die Sherwood-Zahl (Sh) direkt proportional zur Re-Zahl ist, erklärt sich hieraus die verbesserte Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Leerrohr trotz größerer Bläschen- und Tröpfchendurchmesser. Wegen dem fehlenden Turbulenzverhalten bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit mit den *Siebplatten* trotzdem geringer als mit den *Doppelbeil*-Mischern, mit denen - wahrscheinlich begünstigt durch die bessere Verwirbelung - auch kleinere Bläschen- und Tröpfchengrößen und damit größere spezifische Austauschflächen generiert werden. Der Mischer *Doppelbeil* wurde für alle weiteren Untersuchungen als Standard-Mischer eingesetzt.

5.2.3. Untersuchung des Stofftransports an der G/L-Phasengrenzfläche

Die Geschwindigkeit des Gaseintrages an der G/L-Phasengrenzfläche kann im Wesentlichen neben der Mischergeometrie durch den Volumenanteil und damit über den Volumenstrom des Wasserstoffs gesteuert werden. Vorausgesetzt, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport an der G/L-Phasengrenzfläche limitiert ist, sollte man erwarten, dass eine direkte Korrelation zwischen dem Volumenstrom des Wasserstoffs und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht (diffusionslimitierter Bereich). Wenn die Stofftransportgeschwindigkeit schneller als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit ist, sollte man keinen Einfluss des Wasserstoff-Volumenstroms mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachten können (kinetisch kontrollierter Bereich). Der Einfluss des Wasserstoff-Volumenstroms auf die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei $p_{H_2} = 5$ bar und $T = 60^\circ\text{C}$ für die Citral-Hydrierung untersucht (Abbildung 62). Die genannten Volumenströme beziehen sich dabei auf die Fördermenge des MFC bei Standardbedingungen. Signifikante Änderungen in der summarischen Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen einerseits und zu den beiden Isomeren Nerol und Geraniol andererseits wurden dabei nicht beobachtet. Die Selektivität bezüglich des

ungesättigten Alkohols lag immer bei fast 100 %, wobei die Selektivität zu Nerol geringfügig höher war (51...53% zu 47...49%).

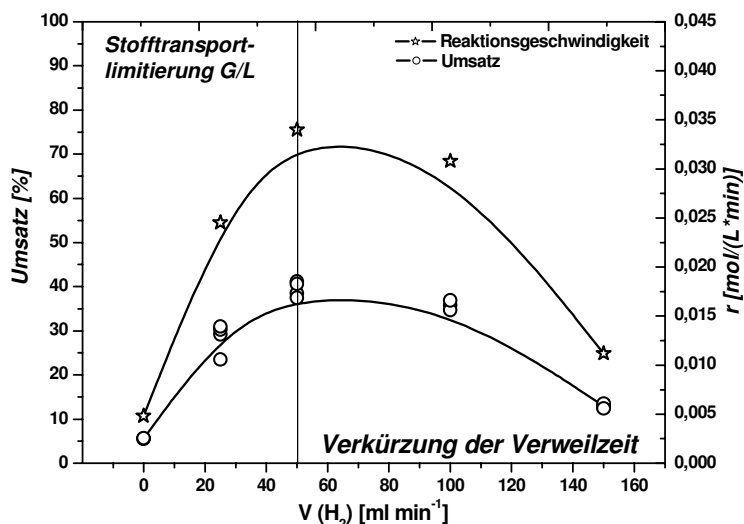


Abbildung 62 Einfluss des Wasserstoff-Volumenstroms auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit; $T = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5$ bar, $V_{\text{aq}} = 300$ mL min⁻¹, $V_{\text{org}} = 50$ mL min⁻¹, $V_{\text{Feed}} = 3,0$ mL min⁻¹.

Bei niedrigen Wasserstoff-Volumenanteilen besteht eine direkte Proportionalität zwischen dem Wasserstoff-Volumenstrom und der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit. Diese erreicht bei ca. 50 bis 70 mL min⁻¹ ein Maximum, das von einer Abnahme der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit mit weiter ansteigendem Wasserstoff-Volumenstrom gefolgt wird. Es ist anzunehmen, dass im Bereich von 0...70 mL min⁻¹ die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport an der G/L-Phasengrenzfläche limitiert wird und daher die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Volumenstrom zunimmt bis das kinetische Regime erreicht ist. Eine Beschleunigung der Gaseintrags-Geschwindigkeit ist vor allem dadurch zu erklären, dass die spezifische Austauschfläche der Gasbläschen mit steigendem Wasserstoff-Volumenstrom zunimmt. Dies konnte photographisch für das System H₂/Wasser nachgewiesen werden. Bei einem konstanten Volumenstrom der wässrigen Phase wurde dabei der Volumenanteil des Wasserstoffs langsam erhöht und die Bläschengrößen-Verteilungen ausgewertet. Wie in Abbildung 63 zu sehen ist, nimmt die mittlere Bläschengröße mit zunehmendem Wasserstoff-Volumenstrom zu. Dabei ändert sich auch die Bläschengrößen-Verteilung von einer homogenen und engen (bubbly flow) zu einer inhomogenen und breiten Verteilung (churn-turbulent

flow), wie hier exemplarisch für zwei Fälle gezeigt ist. Da allerdings auch der Volumenanteil des Wasserstoffs deutlich zunimmt, resultiert insgesamt eine Vergrößerung der spezifischen Austauschfläche und damit auch der Gaseintrags-Geschwindigkeit.

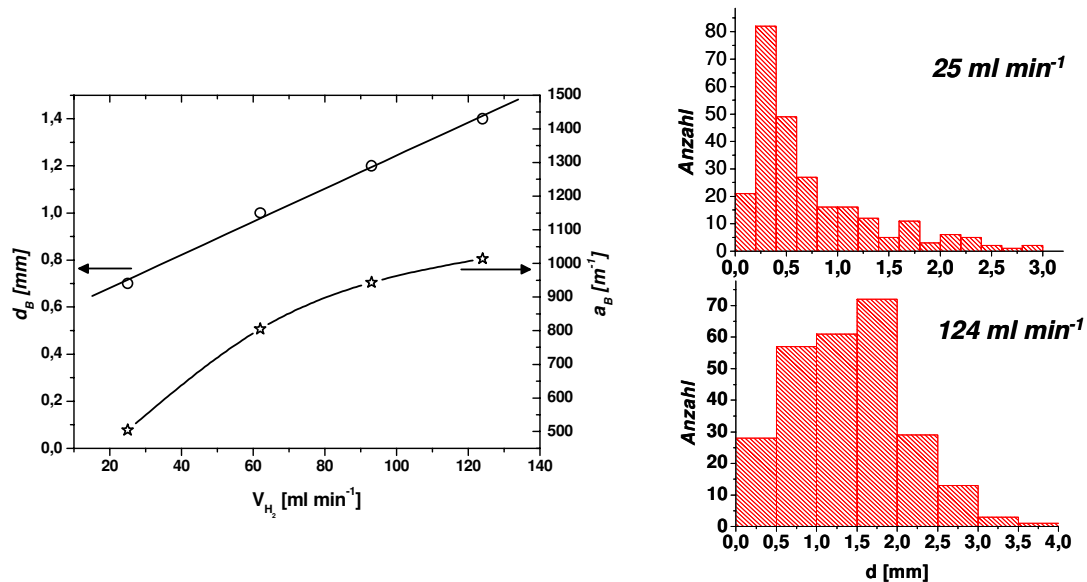


Abbildung 63 Mittlere Bläschengrößen (links) und Bläschengrößen-Verteilungen (rechts) als Funktion des Wasserstoff-Volumenstroms im System H_2/Wasser .

Bislang ungeklärt ist allerdings das Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit bei weiterer Erhöhung des Wasserstoff-Volumenstroms. Die Gesamt-Verweilzeit der *organischen* Phase (Feed bis Austritt aus der Anlage) wird durch den Wasserstoff-Volumenstrom nicht nennenswert beeinflusst, wie anhand von Verweilzeit-Verteilungskurven mit und ohne Wasserstoff-Dosierung zu sehen ist (Abbildung 64). Diese wurden ebenfalls über eine Sprungfunktion ermittelt, wobei als Tracer wie bereits in Kap. 5.2.2 erläutert eine Citral-Lösung eingesetzt wurde. Allerdings können diese Messungen leider keine Aussage darüber liefern, wie sich die Verweilzeit der *organischen* Phase im eigentlichen Reaktor als Funktion des Wasserstoff-Volumenstroms verändert. Es ist anzunehmen, dass diese mit steigendem Volumenstrom und damit Volumenanteil der Gasphase abnimmt. Dieses Verhalten würde den Rückgang des Umsatzes mit weiter ansteigendem Volumenstrom des Wasserstoffs erklären. Wegen der Kürze der erwarteten Zeitdauer (ca. 10 s je nach Strömungsgeschwindigkeit der organischen und wässrigen Phase) konnte hier leider keine Methode entwickelt werden, zuverlässige Verweilzeiten im Rohrreaktor zu bestimmen.

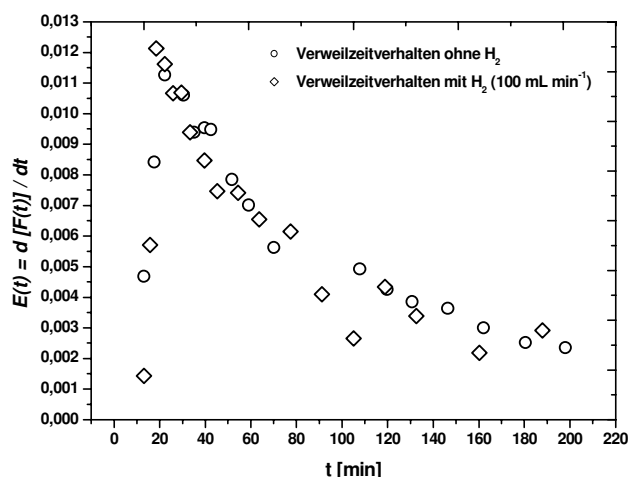


Abbildung 64 Verweilzeitverhalten in der Anlage als Funktion der Wasserstoff-Zudosierung.

Die nachfolgenden Versuche zur Untersuchung der Stofftransportgeschwindigkeit an der L/L-Phasengrenzfläche sowie der kinetischen Parameter wurden typischerweise bei einem Wasserstoff-Volumenstrom von 100 mL min^{-1} durchgeführt. Eine Limitierung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport an der G/L-Phasengrenzfläche kann damit vernachlässigt werden.

5.2.4. Untersuchung des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche

5.2.4.1. Experimentelle Beobachtungen

Bei der wässrigen Mehrphasenkatalyse werden bezüglich des Reaktionsortes zwei Szenarien diskutiert. Das eine geht von einer Reaktion im Kern der Katalysatorphase aus, während das andere eine Reaktion an der Phasengrenzfläche postuliert. Diese Fallunterscheidung ist insofern sehr wichtig, als dass zur kinetischen Modellierung unterschiedliche Ansätze bezüglich des Stofftransportterms formuliert werden müssen, wie von Cornils *et al.* für die Hydroformylierung von Propen in einem Batch-Reaktor gezeigt wurde [109] (s. auch Kap. 3.2.2). Bei extrem wasserunlöslichen Reaktanden (z.B. Citral) klärt sich dadurch weiterhin auch die Frage, inwieweit der Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche durch Veränderung der hydrodynamischen Reaktionsbedingungen optimiert werden kann. Würde die Reaktion direkt an der Phasengrenzfläche ablaufen, sollte allein die spezifische

Austauschfläche die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Dies kann man z.B. durch eine Vergrößerung des Volumenanteils der organischen Phase erreichen. Eine zu erwartende Vergrößerung des Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{LL}) mit steigender Strömungsgeschwindigkeit aufgrund seiner Abhängigkeit von der Sherwood-Zahl (Sh) und damit von der Re-Zahl (Glg. 39) dürfte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich verändern.

Auf der Grundlage der Ergebnisse von Chaudhari und Delmas [108] wurde daher zunächst versucht, den Reaktionsort bei der Citral-Hydrierung abzuschätzen. Dabei wird der organischen Phase Triphenylphosphan (TPP) in geringen Mengen zugesetzt ($[Ru] : [TPP] = 10$). Durch die attraktive Wechselwirkung zwischen TPP in der organischen Phase und dem Ru-Komplex in der wässrigen Phase soll der Komplex an die L/L-Phasengrenzfläche angezogen werden. Eine eventuell im Kern der wässrigen Phase statt findende Reaktion wird somit an die Phasengrenzfläche verschoben und der Stofftransport wird auf eine Diffusion zur Phasengrenzfläche hin reduziert (s. Abbildung 65). Ist die Reaktion durch den Stofftransport limitiert, sollte dadurch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit resultieren.

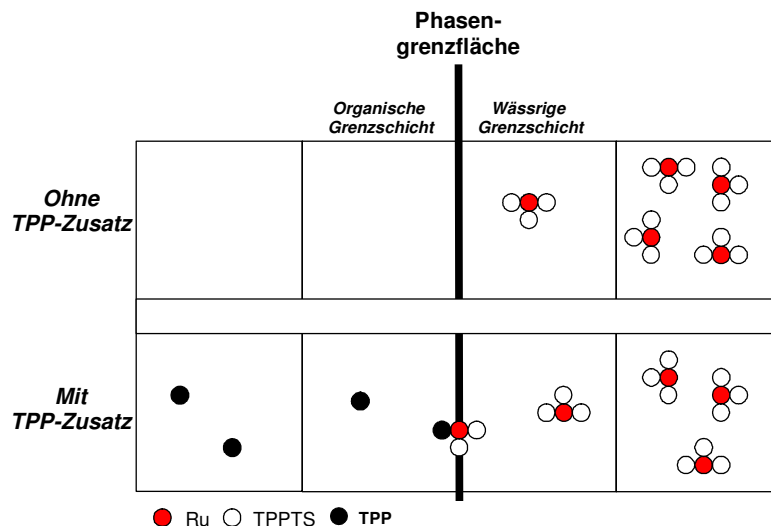


Abbildung 65 Schematische Darstellung des TPP-Effektes: Erhöhung der Katalysator-Konzentration an der Phasengrenzfläche.

Findet aber die Reaktion von Natur aus an der Phasengrenzfläche statt, sollte die Zugabe von TPP keinen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Die Stoffmenge an TPP darf nicht zu hoch sein, um ein Leaching von Ru in die organische Phase vernachlässigen zu können. Durch den Zusatz von TPP konnte bei der Citral-Hydrierung ($p_{H_2} = 5$ bar, $T = 60$ °C, $[Ru] = 0,005$ M, $[TPP] = 0,0005$ M,

[TPPTS] = 0,05 M, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ und $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$) die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit von 0,031 auf $0,054 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ erhöht werden. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion normalerweise im Kern der wässrigen Phase stattfindet und dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche limitiert ist. Ru-Leaching in die organische Phase konnte dabei auf der Grundlage von UV/VIS-Untersuchungen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachgewiesen werden. Damit kann die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass das Citral in der organischen Phase durch Ru(II)-TPP hydriert wurde [29].

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Phasenverhältnis der organischen und wässrigen Phase zueinander über einen weiten Bereich variiert und die Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt (s. Abbildung 66). Der Gesamt-Volumenstrom wurde dabei konstant gehalten.

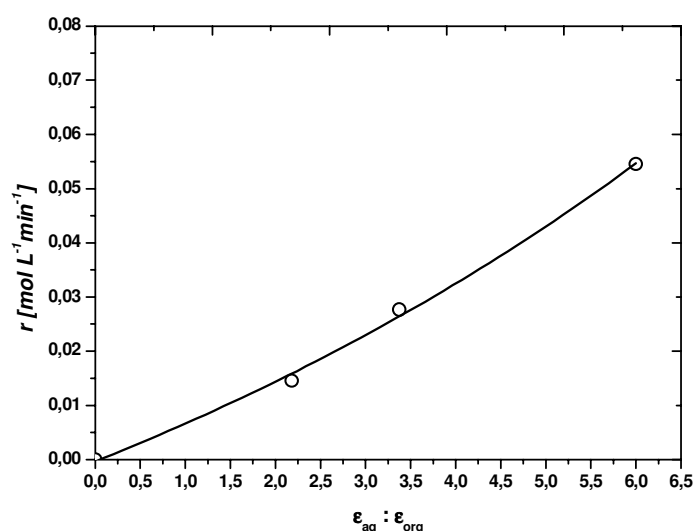


Abbildung 66 Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung als Funktion des Phasenverhältnisses der wässrigen und organischen Phase; $T = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $V_{\text{H}_2} = 200 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Wie bereits für das System H_2/Wasser in Kap. 5.2.3 gezeigt wurde, sollte die spezifische Austauschfläche der organischen Phase mit steigendem Phasenanteil zunehmen und man erwartet eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Abbildung 66 macht allerdings deutlich, dass bezüglich der dispers verteilten organischen Phase dieser Ansatz nicht richtig ist und dass die Reaktions-

geschwindigkeit dann zunimmt, wenn der Volumenanteil der wässrigen Phase (ϵ_{aq}) erhöht wird. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Reaktion nicht an der Phasengrenzfläche stattfindet, sondern im Kern der wässrigen Phase. Dabei bildet der Stofftransport von Citral in die wässrige Phase den limitierenden Faktor. Der Gesamtwiderstand kann dabei auf die wässrige Phase bezogen werden, da anzunehmen ist, dass der Stofftransportkoeffizient von Citral in der wässrigen Grenzschicht kleiner ist als in der organischen Grenzschicht. Dies wurde bereits anhand der theoretisch abgeschätzten Diffusionskoeffizienten von Citral in Wasser und n-Hexan gezeigt, die mit den Stoffübergangskoeffizienten korrelieren (Glg. 63). Wie bereits von Wiese *et al.* [110] für einen Rohrreaktor mit Sulzer-Packungen gezeigt wurde, kann die Stofftransportgeschwindigkeit durch die hydrodynamischen Rahmenbedingungen stark beschleunigt werden. Vor allem die Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase, in die die Reaktanden diffundieren müssen, hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit. Um dies zu bestätigen, wurde die Geschwindigkeit der Citral-Hydrierung bei $p_{\text{H}_2} = 5$ bar als Funktion der Katalysator-Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem Volumenstrom der organischen Phase genauer untersucht (s. Abbildung 67).

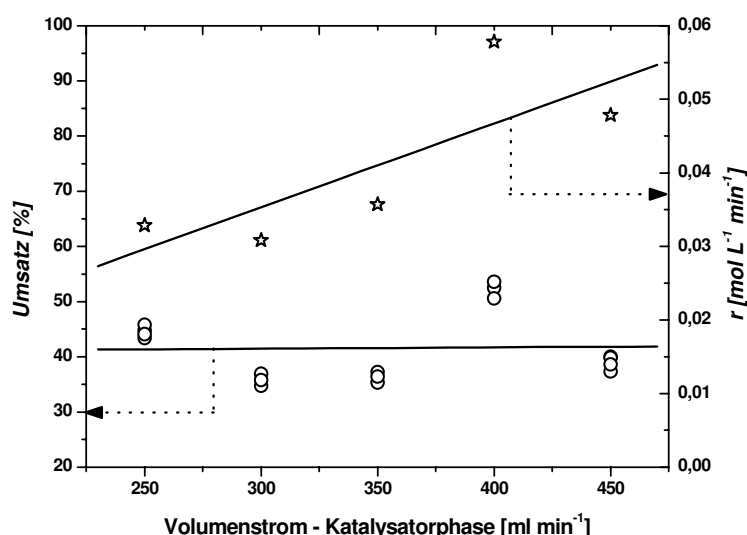


Abbildung 67 Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung als Funktion des Volumenstroms der Katalysatorphase; $p_{\text{H}_2} = 5$ bar, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Wie erwartet, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Volumenstrom der Katalysatorphase deutlich zu. Begründet wird dies, wie oben bereits erläutert wurde, über die Abhängigkeit des Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{LL}) von der Sherwood-Zahl (Sh) und somit (über $Sh = f(Re, Sc)$) von der Re-Zahl der wässrigen Phase, was direkt mit der Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase korreliert. Durch die Zunahme des Volumenanteils der wässrigen Phase wird die Verweilzeit der organischen Phase im Reaktor verkürzt (12,0 s \rightarrow 7,4 s). Die beschleunigte Reaktionsrate kompensiert dabei den durch die Abnahme der Verweilzeit geringer erwarteten Umsatz.

5.2.4.2. Kinetische Modellierung von k_{LLaT} -Werten mit *Presto Kinetics*

Die wässrige Mehrphasenkatalyse stellt ein komplexes Zusammenspiel aus Stofftransportprozessen und der chemischen Reaktion in der Katalysatorphase dar. Vor allem im Kreislaufreaktor, wo die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche limitiert ist, müssen Stofftransportterme bei der kinetischen Modellierung berücksichtigt werden. Zur Veranschaulichung dieser Schritte sei zunächst auf die Abbildung 68 hingewiesen.

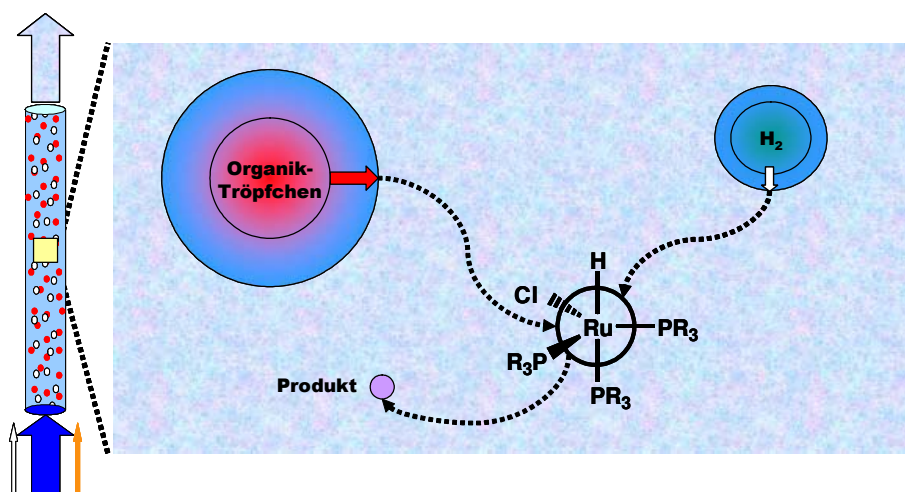


Abbildung 68 Anschauliche Darstellung von Stofftransport und Reaktion im differentiellen Volumenelement innerhalb des Reaktors [126].

Dargestellt ist ein differentielles Volumenelement aus dem Kreislaufreaktor, wobei die Katalysatorphase die kontinuierliche Phase bildet und die organischen Tröpfchen sowie Wasserstoff-Bläschen darin dispers verteilt sind. Da die Reaktion im Kern der Katalysatorphase stattfindet, müssen sowohl Citral als auch Wasserstoff in die

wässrige Katalysatorphase übertreten, in der die chemische Reaktion erfolgt. Das Produkt der Reaktion muss wieder in die organische Phase zurückdiffundieren. Aus der 1-dimensionalen (x-Richtung) Massenbilanzierung der Edukte im Rohrreaktor in allen drei Phasen ergeben sich mit $((dc/dt)_x = 0)$ folgende Zusammenhänge:

Gasphase (isobar):

$$\frac{dp_{H_2}}{dx} = 0 \quad (76)$$

Wässrige Phase:

$$\omega_{aq} \frac{d[H_2]_{aq}}{dx} = k_L a_B ([H_2]_{aq}^* - [H_2]_{aq}) - r_{kin} \quad \text{mit} \quad [H_2]_{aq}^* = \frac{p_{H_2}}{K_H} \quad (77)$$

$$\omega_{aq} \frac{d[CA]_{aq}}{dx} = k_{LL} a_T ([CA]_{aq}^* - [CA]_{aq}) - r_{kin} \quad \text{mit} \quad [CA]_{aq}^* = \frac{[CA]_{org}}{K_N} \quad (78)$$

Organische Phase:

$$\omega_{org} \frac{d[CA]_{org}}{dx} = -k_{LL} a_T ([CA]_{aq}^* - [CA]_{aq}) \quad (79)$$

Auf die Massenbilanz bezüglich des Produkts soll an dieser Stelle verzichtet werden, da Nerol sowie Geraniol kaum in der wässrigen Phase löslich sind und somit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflussen wie das z.B. bei der Hydrierung von Prenal der Fall ist (s. Kap. 5.1.4).

Die Stofftransportgeschwindigkeit von Wasserstoff in die wässrige Phase ist bei ausreichender Erhöhung der spezifischen Phasengrenzfläche G/L groß gegenüber der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit (r) (s. Kap. 5.2.3). Unter der Annahme, dass die Konzentration von Wasserstoff in der Katalysatorphase konstant ist, kann damit die Massenbilanz bezüglich des Wasserstoffs vernachlässigt werden (Glg. 77). Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit reduziert sich somit auf einen aus Stofftransport an der L/L -Phasengrenzfläche und Reaktion in der wässrigen Phase zusammengesetzten Term (Glg. 78/79).

Aus kinetischen Untersuchungen im Batch-Reaktor ohne Stofftransport-Limitierung ist ferner bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (r_{kin}) der Citral-Hydrierung mit einem formalkinetischen Ansatz beschrieben werden kann (s. Kap. 5.1.4). Die Teilreaktionsordnungen bezüglich der Reaktanden wurden bereits dort ermittelt und können hier übernommen werden.

Die Abnahme der Citral-Konzentration in der organischen Phase und somit die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (r) lässt sich also allein durch einen Stofftransport-Term bezüglich der organischen Phase erklären, während zur Modellierung des Konzentrations-Verlaufs von Citral in der wässrigen Phase zusätzlich ein kinetischer Term berücksichtigt werden muss (Glg. 80/81). Zur Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings nur die Veränderung der Citral-Konzentration über die Reaktorlänge in der organischen Phase bekannt.

$$\omega_{\text{org}} \frac{d[\text{CA}]_{\text{org}}}{dx} = -k_{\text{LL}} a_{\text{T}} ([\text{CA}]_{\text{aq}}^* - [\text{CA}]_{\text{aq}}) \quad (80)$$

$$\omega_{\text{aq}} \frac{d[\text{CA}]_{\text{aq}}}{dx} = k_{\text{LL}} a_{\text{T}} ([\text{CA}]_{\text{aq}}^* - [\text{CA}]_{\text{aq}}) - r_{\text{kin}} \quad (81)$$

Die aufgeführten theoretischen Überlegungen wurden in ein Rohrreaktor-Modell in *Presto Kinetics* implementiert, um die $k_{\text{LL}}a_{\text{T}}$ -Werte als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase zu berechnen. Hierfür muss man bei den Reaktionsschritten ein Stofftransport-Modul mit einem Kinetik-Modul koppeln (s. Anhang, Kap. 7.8.2). Die damit berechneten Konzentrationsverläufe in der organischen Phase mit den entsprechenden $k_{\text{LL}}a_{\text{T}}$ -Werten sind vergleichend mit einem theoretischen Konzentrationsverlauf ohne Stofftransportlimitierung in Abbildung 69 dargestellt. Letzterer wurde auf der Basis des $k_{\text{LL}}a_{\text{T}}$ -Wertes aus dem Batch-Reaktor berechnet ($k_{\text{LL}}a_{\text{T}} = 84,6 \text{ min}^{-1}$, s. Kap. 5.1.3.2).

Die modellierten $k_{\text{LL}}a_{\text{T}}$ -Werte im Kreislaufreaktor sind etwa um den Faktor 10 kleiner als im Batch-Reaktor und bestätigen die bereits aufgestellte These, dass hier die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Flüssig/Flüssig-Stofftransport limitiert ist. Mit zunehmendem Volumenstrom der Katalysatorphase nehmen die $k_{\text{LL}}a_{\text{T}}$ -Werte zu, was die experimentellen Befunde wiedergibt. Um die Verlässlichkeit der berechneten Daten zu zeigen, wurden die maximal zu erwartenden Stofftransportgeschwindigkeiten ($[\text{CA}]_{\text{aq}} = 0$) mit den beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten nach Glg. 82 (vgl. auch Analogie zu Glg. 67) verglichen. Diese zeigen, dass sowohl die Stofftransport- als auch die Reaktionsgeschwindigkeit relativ ähnlich sind.

$$\frac{r}{(k_{\text{LL}} a_{\text{T}})_{\text{cal}} \cdot [\text{CA}]_{\text{aq}}^*} = 0,77 \dots 0,81 \quad (82)$$

Nach Mills und Chaudhari [80] gilt danach, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit wie erwartet durch Diffusion limitiert sein muss ($0,3 < Ha < 3$), was die berechneten $k_{LL}a_T$ -Werte bestätigt.

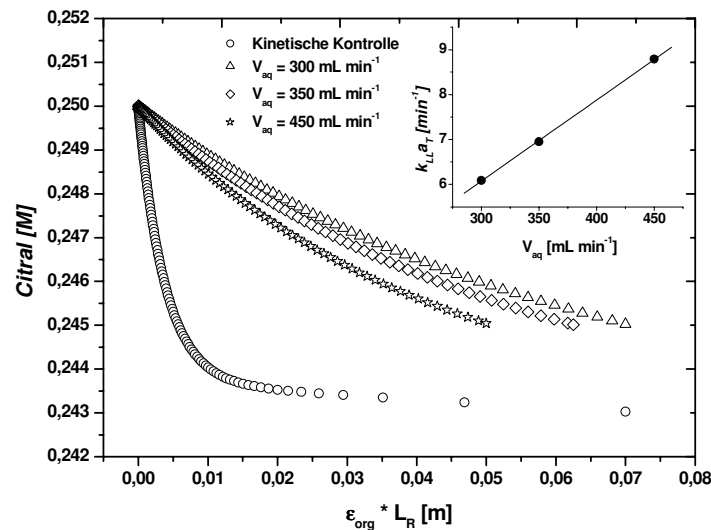


Abbildung 69 Berechnete Konzentrationsverläufe im Rohrreaktor; „inside“-Grafik: $k_{LL}a_T$ -Werte als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase.

5.2.5. Kinetische Untersuchungen zur Citral-Hydrierung

a) Wasserstoff-Partialdruck

Wie aus vorangegangenen Versuchen im Batch-Reaktor bekannt ist (s. Kap. 5.1.4), hat der Wasserstoff-Partialdruck ab einem Wert von 10 bar sowohl für die Prenal- als auch Citral-Hydrierung nur einen geringen Einfluss auf die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit. Ähnliche Untersuchungen zum Einfluss des Wasserstoff-Partialdrucks auf die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit wurden für die Citral-Hydrierung auch im Kreislaufreaktor durchgeführt (Abbildung 70). Der Betriebsdruck kann dabei unabhängig vom Wasserstoff-Volumenstrom eingestellt werden. Damit der theoretische Volumenanteil des Wasserstoffs im Reaktor und somit auch die Verweilzeit des Substrats im Reaktor konstant bleiben, wurde der Volumenstrom des Wasserstoffs, in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck, nach dem idealen Gasgesetz verändert. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Volumenanteil des

Wasserstoffs stets im kinetisch kontrollierten Bereich lag (d.h. $> 10 \text{ ml min}^{-1}$ bezogen auf $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, s. Abbildung 62).

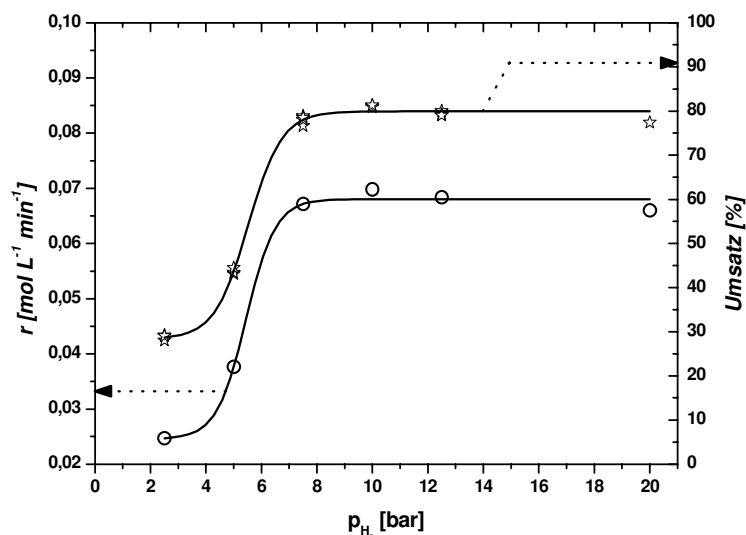


Abbildung 70 Wasserstoffdruck-Abhängigkeit der Citral-Hydrierung im Kreislaufreaktor; $T = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 2,5 \dots 15 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 25 \dots 150 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Die Druckerhöhung bewirkt zunächst eine Steigerung des Umsatzes sowie der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Druck von 7,5 bar. Die Wasserstoff-Konzentration hat in diesem Bereich nicht nur einen Effekt auf die Kinetik der Hydrierungsreaktion, sondern auch auf die Generierung der katalytisch aktiven Spezies. Dieses stellt, wie bereits in Kapitel 1.2 skizziert, ein komplexes Zusammenspiel von Redoxreaktionen in wässriger Phase dar und verläuft nur unter reduzierenden Bedingungen mit ausreichender Geschwindigkeit ab. Eine weitere Erhöhung des Wasserstoff-Partialdrucks hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit mehr, da in diesem Bereich die Löslichkeit des Wasserstoffs und auch die Geschwindigkeit des Gaseintrages nicht mehr den limitierenden Faktor bezüglich der Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit darstellen. Damit ähnelt dieses Bild vom Reaktionsverlauf wieder dem aus dem Batch-Reaktor (vgl. Abbildung 42, Abbildung 43). Basierend auf experimentellen Ergebnissen ging dort hervor, dass die Geschwindigkeit des Stofftransports an der G/L-Phasengrenzfläche die Reaktionsgeschwindigkeit nicht limitiert. Ebenso ist im Kreislaufreaktor aus den Untersuchungen zum Einfluss des Wasserstoff-

Volumenstroms auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bekannt (s. Kap. 5.2.3), dass bei erhöhtem Volumenstrom der Gasphase eine Stofftransportlimitierung vernachlässigt werden kann. Diese These kann nun auch anhand von kinetischen Untersuchungen bezüglich des Wasserstoff-Partialdruckes bestätigt werden.

Wie in Kap. 5.2.3 anschaulich beschrieben wurde, wird die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit im Kreislaufreaktor über die Stofftransportgeschwindigkeit an der L/L-Phasengrenzfläche limitiert. Bedingt durch die niedrige Wasser-Löslichkeit des Citrals liegt der bestimmende Stofftransportwiderstand dabei in der wässrigen Phase, was sich in dem relativ kleinen Diffusionskoeffizienten von Citral in Wasser ausdrückt (s. Kap. 5.1.3.1). Die Frage ist nun, ob dieser durch den Wasserstoff-Partialdruck beeinflusst werden kann. Der einzige druckabhängige Parameter, der zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach Glg. 58/62 benötigt wird, ist der Viskositätskoeffizient (μ) von Wasser, dessen Druckabhängigkeit nach der *Lucas-Methode* bestimmt werden kann (Glg. 83) [117].

$$\frac{\mu}{\mu_{p=1\text{ bar}}} = \frac{1 + d'(\Delta P_R / 2,118)^{a'}}{1 + c'\omega\Delta P_R} \quad (83)$$

d' , a' und c' sind Faktoren, die über die reduzierte Temperatur des Lösungsmittels berechnet werden. Zur Berechnung von ΔP_R müssen der Dampfdruck des Lösungsmittels bei der entsprechenden Temperatur und sein kritischer Druck (p_C) bekannt sein. Nach dieser Methode müsste die Viskosität von Wasser bei einer Druckzunahme von 20 bar nur um ca. 0,5 % zunehmen und sollte daher vernachlässigbar sein. Dadurch resultiert sogar ein geringfügig niedrigerer Diffusionskoeffizient für Citral. Somit kann man also auch theoretisch erklären, warum bei einer G/L/L-Mehrphasenreaktion der Druck die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch den Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche limitiert ist.

b) Citral-Konzentration

Analog zu den kinetischen Untersuchungen im Batch-Reaktor wurde auch im Kreislaufreaktor der Einfluss der Edukt-Konzentration auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Im Batch-Reaktor fiel bereits auf, dass die Reaktionsordnung bezüglich der Citral-Konzentration (0,46) doppelt so hoch war als

die von der Prenal-Konzentration (0,22). Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Geschwindigkeit des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von Citral deutlich mehr beeinflusst als bei der Hydrierung von Prenal (s. Kap. 5.1.4). Interessant war es nun, diesen Effekt auch im Kreislaufreaktor zu untersuchen, da hier die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit viel stärker durch den Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche eingeschränkt wird.

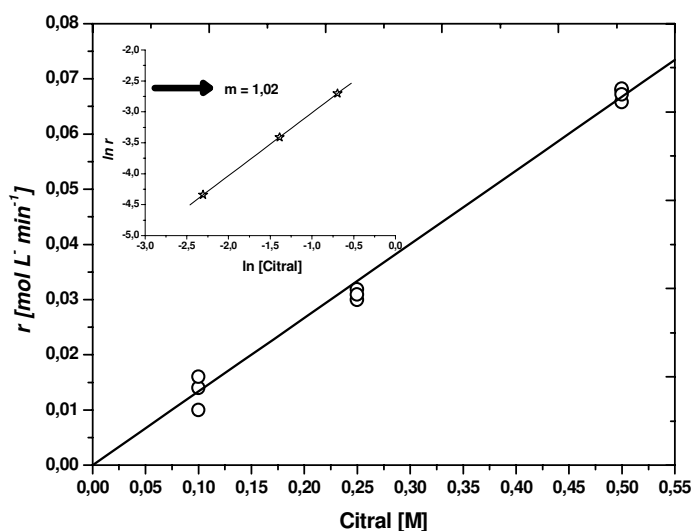


Abbildung 71 Kinetische Untersuchungen zum Einfluss der Citral-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$; „inside“-Grafik: Ermittlung der Reaktionsordnung.

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abbildung 71) korreliert im Kreislaufreaktor sehr deutlich mit der Citral-Konzentration und die Reaktionsordnung bezüglich des Citrals ist wie erwartet etwa doppelt so groß wie im Batch-Reaktor (≈ 1). Die Ursache liegt in der starken Stofftransportlimitierung an der L/L-Phasengrenzfläche. Durch die Erhöhung der Citral-Konzentration in der organischen Phase wird die treibende Kraft bezüglich des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche erhöht und damit auch die im zeitlichen Mittel in der wässrigen Phase vorliegende Konzentration an Citral. Dies bewirkt einen linearen Anstieg der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit.

c) Ruthenium-Konzentration

Der Einfluss der Ru-Konzentration auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit wurde ebenfalls im Kreislaufreaktor unter Stofftransport-Kontrolle an der Flüssig/Flüssig-Phasengrenzfläche überprüft. Im Batch-Reaktor wurde diesbezüglich bei der Hydrierung von Citral eine Teilreaktionsordnung von 1,13 ermittelt. Analog zu den Ergebnissen im Batch-Reaktor haben kinetische Untersuchungen im Kreislaufreaktor gezeigt, dass auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich von der Ru-Konzentration beeinflusst wird (s. Abbildung 72). Demnach resultiert bezüglich der Ru-Konzentration eine Reaktionsordnung von etwa 1 (0,93).

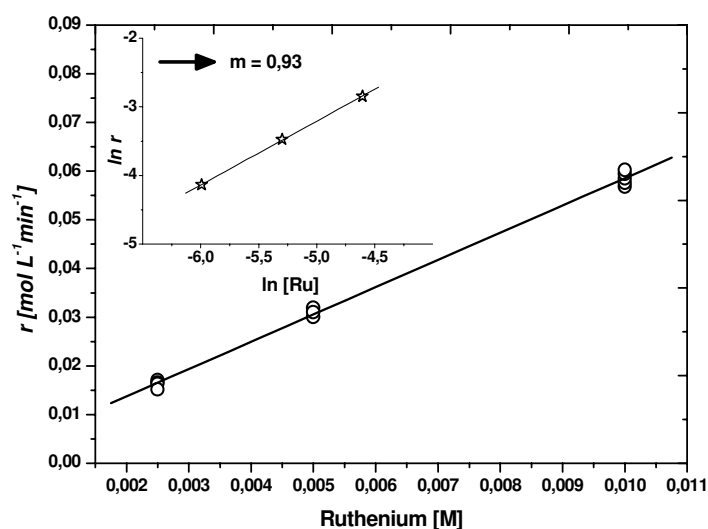


Abbildung 72 Kinetische Untersuchungen zum Einfluss der Ru-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$; „inside“-Grafik: Ermittlung der Reaktionsordnung.

Infolge der Stofftransport-Limitierung erwartet man eigentlich eine Verminderung des Ausnutzungsgrades (η) der Katalysatorphase und damit eine niedrigere Reaktionsordnung bezüglich der Ru-Konzentration (< 1). Der Ausnutzungsgrad gibt das Verhältnis aus effektiver, d.h. beobachteter Reaktionsgeschwindigkeit (r_{eff}) zur maximal erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeit (r_{max}) wieder (Glg. 84). Letztere setzt voraus, dass im gesamten Flüssigkeitsvolumen der Katalysatorphase die Gleichgewichtskonzentration c_i^* vorliegt. Um Raum-Zeit-Ausbeuten in einem bestimmten Reaktor zu optimieren, sollte daher der Ausnutzungsgrad der Katalysatorphase möglichst hoch sein (≈ 1).

$$\eta = \frac{r_{\text{eff}}}{r_{\text{max}}} \quad (84)$$

Hinweise auf den Ausnutzungsgrad der Katalysatorphase liefern die Ha-Zahlen. Ist die Ha-Zahl sehr klein ($< 0,3$), liegt eine kinetisch kontrollierte Reaktion vor und die Reaktion findet im Kern der wässrigen Phase statt. Diese Voraussetzung ist dann erfüllt, wenn die Stofftransportgeschwindigkeit viel schneller ist als die Reaktionsgeschwindigkeit, wie in der vorliegenden Arbeit für die Citral- bzw. Prenal-Hydrierung im Batch-Reaktor gezeigt wurde (s. Kap. 5.1.3.3). Für diesen Fall kann der Ausnutzungsgrad nach Glg. 85 berechnet werden [75, S. 153].

$$\eta = \frac{1}{\frac{k}{k_{LL}a_T} + 1} \quad (85)$$

Mit dem aus der Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelten Reaktionskonstante (k) (s. Kap. 5.1.4) und dem berechneten Wert für $k_{LL}a_T$ (s. Kap. 5.1.3.2) erhält man für den Ausnutzungsgrad der Katalysatorphase im Batch-Reaktor bezüglich der Citral-Hydrierung den Wert 0,97, d.h. die Katalysatorphase wird zu 97% ausgenutzt.

Bei Ha-Zahlen zwischen 0,3 und 3 ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion limitiert und die Reaktion findet bereits in der Grenzschicht statt. Liegen Ha-Zahlen vor, die größer als 3 sind, reagiert das Edukt vollständig innerhalb der Grenzschicht ab. Der Ausnutzungsgrad (η) der Katalysatorphase nimmt dabei mit steigender Ha-Zahl ab. Basierend auf vorangegangenen Untersuchungen (vgl. Kap. 5.2.4.2) liegt die Ha-Zahl bezüglich des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche im Kreislaufreaktor im Bereich von 0,3 bis 3. Danach wird die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch den Stofftransport als auch kinetisch limitiert. Es ist zu erwarten, dass der Ausnutzungsgrad wesentlich kleiner als Eins ist. In diesem Arbeitsbereich kann die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch die hydrodynamischen (z.B. Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase) als auch durch die kinetischen Reaktionsbedingungen (z.B. Ru-Konzentration) stark beeinflusst werden. Aus der Literatur ist ein analoges Verhalten auch bei den Arbeiten von Wiese *et al.* [110] beobachtet worden, die die Hydroformylierung von Propen ebenfalls in einem

Rohrreaktor, allerdings mit Sulzer-Packungen, untersucht haben. Ergebnisse hierzu wurden in der vorliegenden Arbeit bereits unter Kap. 3.2.2 genauer erläutert.

Eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Erhöhung der Ru-Konzentration vergrößert dabei die Ha-Zahl und der Reaktionsort verschiebt sich daher in die Grenzschicht, wodurch der Ausnutzungsgrad der Katalysatorphase abnimmt (s. Glg. 86). Umgekehrt wird die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Beschleunigung der Stofftransportgeschwindigkeit (Ha-Zahl wird kleiner), z.B. durch Erhöhung des Volumenstroms der Katalysatorphase, immer mehr durch die Mikrokinetik kontrolliert und der Reaktionsort wandert in Richtung des Phasenkerns. Der Ausnutzungsgrad der Katalysatorphase wird dadurch erhöht. Der Zusammenhang zwischen der Ha-Zahl und dem Ausnutzungsgrad für Ha-Zahlen im Bereich von 0,3 bis 3 wird durch Glg. 86 wiedergegeben [75, S. 259].

$$\eta = \frac{a_T \delta_{aq} \text{Ha} \left(\frac{V_{aq}}{a_T \delta_{aq}} - 1 \right) + \tanh(\text{Ha})}{V_{aq} \text{Ha} \left[1 + \left(\frac{V_{aq}}{a_T \delta_{aq}} - 1 \right) \text{Ha} \tanh(\text{Ha}) \right]} \quad (86)$$

Leider kann η über Glg. 86 nicht explizit berechnet werden, da die Länge der wässrigen Grenzschicht (δ_{aq}) nicht bekannt ist.

5.3. Mikro-Kapillarreaktor als neues Tool zur Untersuchung des Stofftransports in mehrphasigen Reaktionssystemen

5.3.1. Generierung und hydrodynamische Aspekte einer regelmäßigen G/L/L-Plug-Flow Strömung

Mikroreaktoren erlauben aufgrund ihrer charakteristisch kleinen Abmessungen im μm -Bereich eine präzise Einstellung definierter Prozessbedingungen und Verweilzeiten. Kurze Reaktionszeiten sowie kleine Reaktionsvolumina garantieren daneben eine rasche Steuerung und Regelung der Prozesse und führen so zu einem erhöhten Maß an Sicherheit im Vergleich zu konventionellen Reaktoren. Mikroreaktoren werden aber auch vor allem dann eingesetzt, wenn der

Stoffaustausch zwischen zwei miteinander reagierenden fluiden Phasen (G/L oder L/L) intensiviert werden soll. Da nun aus den vorangegangenen Experimenten im Kreislaufreaktor bekannt ist, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bei kontinuierlicher Betriebsweise durch den Stoffaustausch an der L/L-Phasengrenzfläche limitiert ist, stellt sich die Frage, inwieweit ein Mikroreaktor zur Optimierung eines mehrphasigen Reaktionssystems eingesetzt werden kann und durch welche geometrischen und fluiddynamischen Parameter der Stoffaustausch intensiviert werden kann.

Die ursprüngliche Idee beim Aufbau des Kapillarreaktors bestand darin, in einer Kapillare nur die beiden flüssigen Phasen als alternierenden Plug-Flow zu fördern. Als Kapillarmaterial sollte Teflon eingesetzt werden, welches bei ausreichendem Druckunterschied zwischen Kapillar-Innerem und -Äußerem eine gewisse Permeabilität für Wasserstoff aufweist. So sollte der Wasserstoff zunächst nicht direkt in die Reaktionskapillare hineindosiert werden, sondern in Abhängigkeit eines gegebenen Druckunterschiedes kontrolliert über die Kapillarwand in das Innere der Kapillare durch Diffusion transportiert werden (Abbildung 73).

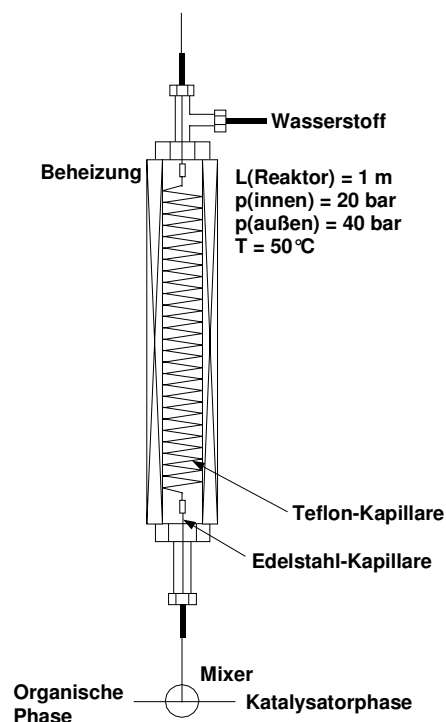


Abbildung 73 Mikro-Kapillarreaktor für die G/L/L-Mehrphasenkatalyse, wobei die Gaskomponente kontrolliert über die Kapillarwand zudosiert wird.

Die Kapillare ($d_i = 1,0 \text{ mm}$) wurde dabei in ein Edelstahlrohr eingebracht, in dem ein höherer Wasserstoff-Partialdruck vorlag als in der Kapillare. Die Außenwand des

Edelstahlrohrs wurde mit Hilfe eines Thermostaten beheizt. Die beiden flüssigen Phasen wurden zunächst über ein T-Stück vermischt, wobei ein alternierender Plug-Flow erzeugt wurde, und anschließend in die Teflon-Kapillare gefördert.

Als Modellreaktion wurde die Hydrierung von Prenal zu Prenol untersucht. Die Selektivität bezüglich Prenol betrug zwar in allen Versuchen 100%, allerdings waren die Umsätze bei allen Testversuchen so niedrig ($X = 1 - 3\%$), dass dieses Reaktorkonzept wieder verworfen wurde. Der Grund für die sehr niedrigen Umsätze liegt darin, dass die durch die Kapillare transportierte Wasserstoff-Menge zu niedrig ist. Die Wasserstoff-Permeabilität von Teflon beträgt $7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [127]. Damit resultiert für den Stoffmengenstrom von Wasserstoff mit den geometrischen Daten der eingesetzten Kapillare ($L = 1 \text{ m}$, $d_i = 1,0 \text{ mm}$, $d_{\text{Wand}} = 0,3 \text{ mm}$) und der Druckdifferenz von 20 bar ein Wert von $0,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$. Im Vergleich dazu liegt der Stoffmengenstrom von Prenal bei $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ ($[\text{PA}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$). Dieses Verhältnis macht deutlich, warum mit diesem Reaktorkonzept die Umsätze so gering waren.

Der experimentelle Aufbau des Kapillarreaktors wurde daraufhin so verändert wie bereits unter Kap. 4.3.1 beschrieben. Der wesentliche Unterschied zu dem früheren Aufbau bestand darin, dass der Wasserstoff über einen zusätzlichen Mischer direkt in die Reaktionsmischung hineindosiert wurde. Die besondere Anordnung der beiden Mischer zur Generierung eines regelmäßigen G/L/L-Plug-Flows ist schematisch in Abbildung 74 wiedergegeben.

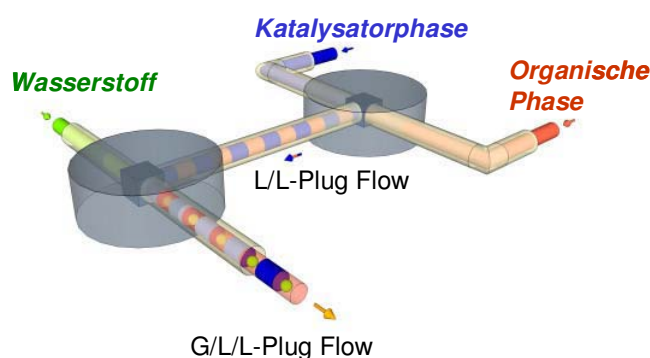


Abbildung 74 Anordnung der zwei Mischer und kontrollierte Zudosierung des G/L/L-Mehrphasensystems zur Generierung eines Plug-Flows [70].

In mehreren Vorversuchen wurden danach die Reaktionsbedingungen (Innendurchmesser der Mischer und Kapillare, Länge der Kapillare, Fließgeschwindigkeiten der wässrigen und organischen Phase, Vorbehandlung der

Prenal-Lösung) weiter optimiert. Die wässrige Katalysatorphase sowie die organische Phase werden zunächst im ersten Mischer miteinander in Kontakt gebracht. Es resultiert ein Plug-Flow aus alternierenden zylindrischen Pfropfen. Die Tröpfchengrößen sind dabei zum einen vom Kanaldurchmesser der Mischer sowie der Kapillare als auch von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig (Abbildung 75).

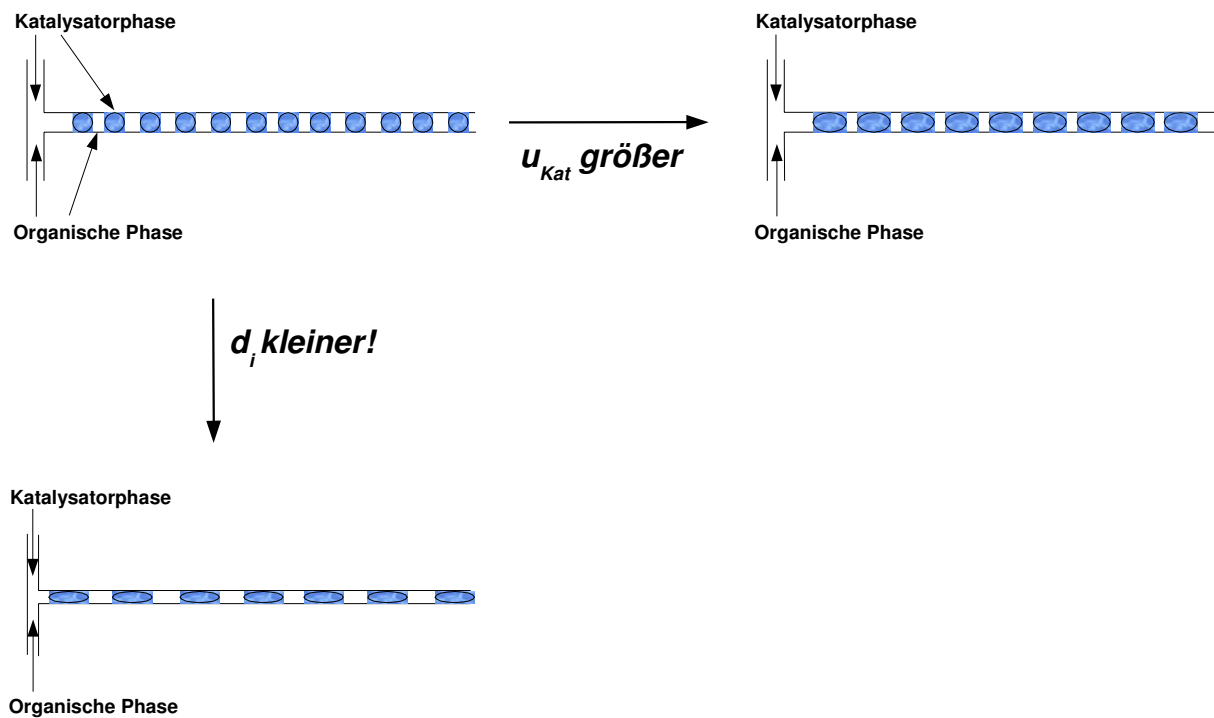


Abbildung 75 Vereinfachte Darstellung von Tröpfchengrößen in Kapillaren als Funktion des Kanaldurchmessers und der Strömungsgeschwindigkeit.

Die im Mischer zusammen treffenden flüssigen Phasen werden in Abhängigkeit von ihrer Strömungsgeschwindigkeit und damit verbunden ihrem Staudruck am Aufprallpunkt in definierte Plugs mit einem bestimmten Volumen aufgeteilt. Wird der Kapillar- sowie der Kanaldurchmesser im Mischer reduziert, besitzen die Plugs zwar noch das gleiche Volumen, ihre Länge wird allerdings infolge der Verengung größer. Wenn man annimmt, dass die für den Stofftransport relevante Phasengrenzfläche nur die Grundflächen der zylindrischen Pfropfen darstellen, sollte man natürlich Kapillaren mit möglichst großen Innendurchmessern einsetzen, um eine relativ große Phasengrenzfläche zu erhalten. Dies ist allerdings nur bis zu einer kritischen Größe der Kanaldurchmesser gültig, ab der die Strömung nicht mehr als Plug-Flow bezeichnet werden kann. Zudem verzichtet man dabei auf besondere Kapillareffekte (s.u.), die ebenfalls den Stofftransport beschleunigen. Erhöht man andererseits den Volumenstrom, in Abbildung 75 dargestellt für die Katalysatorphase, resultieren

ebenfalls längere Plugs. Dies liegt daran, dass die organische Phase eine längere Zeit braucht, um den gleichen Staudruck am Aufprallpunkt der beiden Phasen zu erzeugen. Aus unseren Untersuchungen im Kreislaufreaktor war bereits bekannt, dass ein größerer Volumenanteil der wässrigen Phase sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit positiv auswirkt. Der Volumenstrom der wässrigen Phase wurde daher stets höher eingestellt als der der organischen Phase. Allerdings muss man auch hier das Verhältnis der Volumenströme der beiden Phasen zueinander optimieren, um den Reaktionsraum bestmöglich auszunutzen.

Bei Einsatz von Kapillaren mit einem Innendurchmesser $< 1,00$ mm erhält man gegenüber dem Kreislaufreaktor kleinere Tröpfchen- und Bläschendurchmesser ($d_B = 1,0$ mm, $d_T = 1,3$ mm bei $V_{aq} = 0,42$ mL min⁻¹, $V_{org} = 0,25$ mL min⁻¹ und $V_{H_2} = 2,8$ mL min⁻¹) und auch eine deutlich engere Verteilung der Tröpfchengrößen, deren Messung über eine photographische Auswertung zudem stark vereinfacht ist. Wenn man annimmt, dass der Stofftransport nur an den Grundflächen der zylindrischen Plugs der Katalysatorphase stattfindet, beträgt die spezifische Austauschfläche (a_T) 769 m⁻¹ (vgl. $a_T(\text{Rohrreaktor}) = 627$ m⁻¹).

Ein besonderes Merkmal von mehrphasigen Strömungen in mikro-dimensionierten Kanälen ist die Taylor-Strömung, die den Stofftransport und die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt (s. Abbildung 76). Die organische Phase bildet an der Wand einen dünnen stagnierenden Film, da sie die niedrigere Oberflächenspannung (σ) besitzt als die wässrige Phase. Infolge der kleinen Abmessungen treten relativ starke Scherkräfte zwischen der Wand und Achse auf, die zu einer gegenläufigen Zirkulation innerhalb der einzelnen Flüssigkeitspfropfen führen.

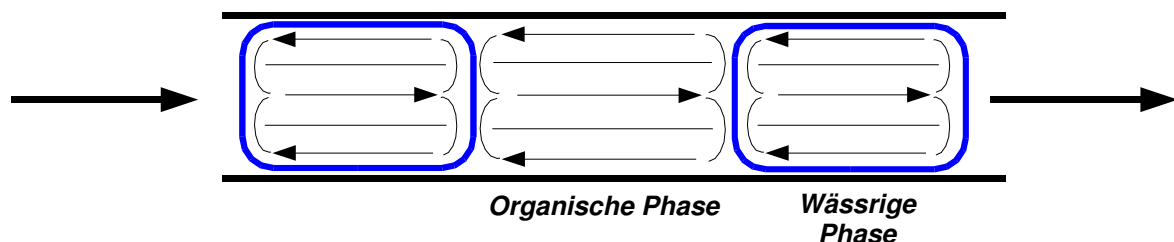


Abbildung 76 L/L-Taylor-Strömung im Kapillarreaktor [70].

An der L/L-Phasengrenzfläche gelöste Komponenten werden daher durch Konvektion in axiale Richtung transportiert, während die Vermischung in den Tröpfchen durch Diffusion stattfindet. Der Diffusionsweg beträgt dabei die Hälfte der

Kanalweite, wobei nach [69a] die gesamte Oberfläche des wässrigen Katalysatortröpfchens ausgenutzt wird. Dies führt zu einer Erhöhung des auf die wässrige Phase bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{LL}). Gekoppelt mit einer größeren spezifischen Austauschfläche (a_T) im Vergleich zu konventionellen Reaktoren erwartet man somit eine Beschleunigung des Stoffaustauschs.

Der Wasserstoff wird über einen zweiten Mischer mit den flüssigen Phasen vermischt. Aufgrund der besonderen hydrodynamischen Randbedingung - die organische Phase bildet einen dünnen stagnierenden Film entlang der Kanalwand - werden die Wasserstoff-Bläschen selektiv nur in die organischen Pfropfen hineindosiert. G/L-Zweiphasenströmungen werden in mikro strukturierten Kanälen je nach Strömungszustand unterschiedlich charakterisiert. Im vorliegenden Fall (s. Abbildung 77) besitzen die dispers verteilten Bläschen typischerweise deutlich kleinere Durchmesser als der Kanaldurchmesser und die Bläschenform ist nahezu kugelförmig. Dieser Zustand wird als *bubbly-flow* (Blasenströmung) bezeichnet.

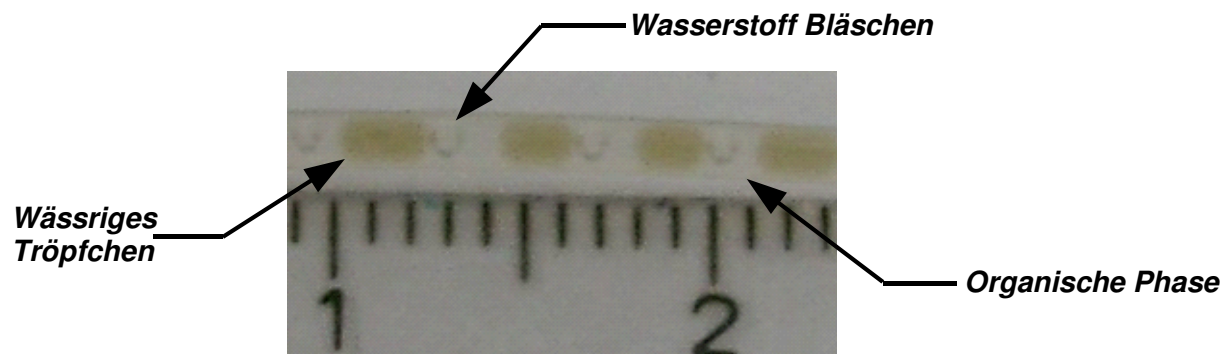


Abbildung 77 Photographische Aufnahme des Strömungszustandes (G/L/L-Plug-Flow) im Kapillarreaktor ($d_I = 0,75$ mm) [70].

Wird der Volumenstrom des Wasserstoffs erhöht, ist die Gasphase zwar immer noch dispers, die Gasblasen nehmen allerdings eine zylindrische Form ein, die den Querschnitt des Kanals vollständig ausfüllt. Es resultiert ein *plug-flow*, der dieselben Eigenschaften einer Taylor-Strömung besitzt wie bereits oben für die L/L-Plug-Flow Strömung erläutert wurde. Bei noch weiterer Erhöhung bildet die Gasphase eine kontinuierliche Kernströmung mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm an der Kanalwand (*annular-flow*, Ringströmung). Im experimentell untersuchten Bereich bezüglich des Wasserstoff-Volumenstroms wurde dabei das *bubbly-flow*-Regime nicht überschritten. Um den Reaktionsraum optimal auszunutzen, d.h. in die organischen Pfropfen nur ein Wasserstoff-Bläschen zu dosieren, wurde in einer Versuchsreihe der

Wasserstoff-Volumenstrom kontinuierlich erhöht und das Strömungsverhalten beobachtet. Als Modellreaktion wurde dabei die Hydrierung von Prenal zu Prenol untersucht (s. Abbildung 78).

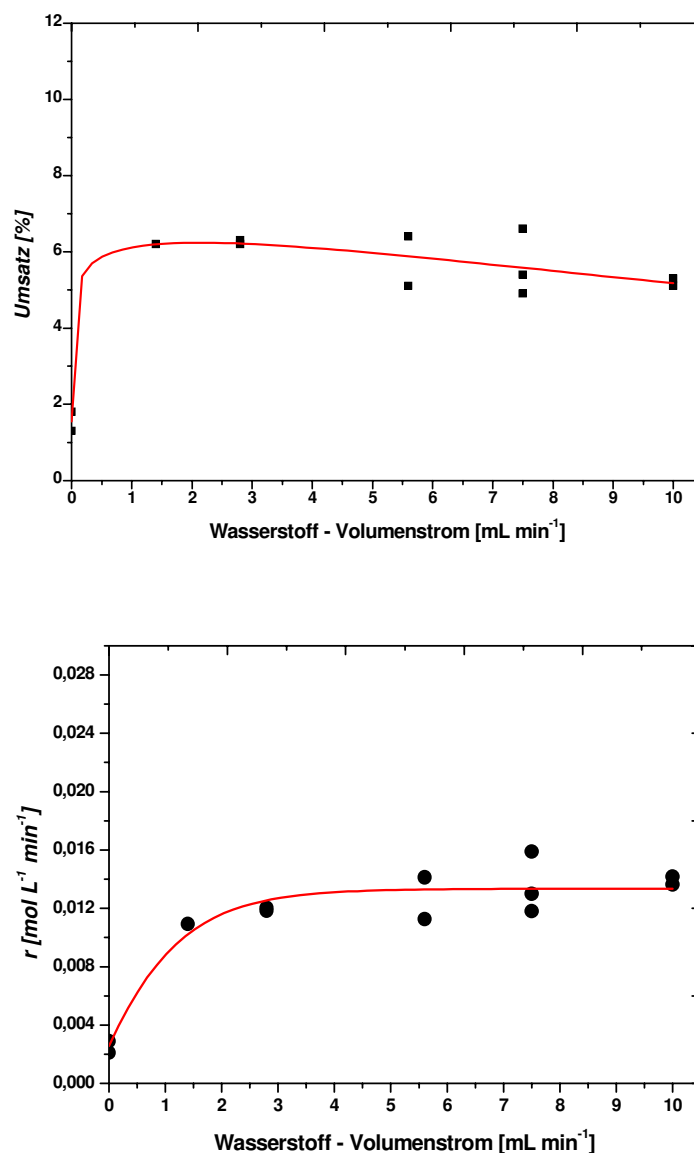


Abbildung 78 Umsatzgrad (oben) und Reaktionsgeschwindigkeit (unten) bei der Prenal-Hydrierung als Funktion des Wasserstoff-Volumenstroms; $p_{\text{H}_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $V_{\text{aq}} = 0,51$ mL min⁻¹, $V_{\text{org}} = 0,25$ mL min⁻¹, $L_{\text{Kapillare}} = 3,0$ m, $d_{\text{i,Kapillare}} = 1,00$ mm.

Bei kleinen Wasserstoff-Volumenströmen korreliert die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Volumenstrom des Wasserstoffs (bis 2,8 mL min⁻¹). In diesem Bereich konnte nicht in jedem organischen Pfropfen ein Wasserstoff-Bläschen lokalisiert werden, d.h. der Reaktionsraum kann nicht optimal ausgenutzt

werden. Erst bei mittleren Volumenströmen ab $2,8 \text{ mL min}^{-1}$ konnte in jeden organischen Plug ein Bläschen hineindosiert werden und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt nicht mehr zu. Dies bestätigt auch die Beobachtung im Kreislaufreaktor, dass bei ausreichenden Wasserstoff-Volumenströmen der limitierende Einfluss des G/L-Stofftransports vernachlässigt werden kann (s. Kap. 5.2.3). Erhöht man den Volumenstrom des Wasserstoffs weiter, nimmt der beobachtete Umsatzgrad langsam wieder ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass infolge einer Mehrfachdosierung von Wasserstoff-Bläschen pro organischen Plug der Reaktionsraum bei zusätzlich verkürzter Verweilzeit reduziert wird. In den nachfolgenden Versuchen wurde daher der Wasserstoff-Volumenstrom stets so eingestellt ($2,8 \dots 5,6 \text{ mL min}^{-1}$), dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit im optimalen Bereich befand.

5.3.2. Untersuchungen zu Stofftransport-Einflüssen in Kapillaren

Wie bereits erwähnt, basiert die Vergrößerung des k_{LaB}/k_{LaT} -Wertes in Mikrokanälen sowohl auf der Tatsache einer verbesserten spezifischen Austauschfläche als auch der besonderen Fluid-Dynamik in den Pfropfen. Letztere kann zunächst dadurch verstärkt werden, dass man den Volumenstrom erhöht. Dies hat zur Folge, dass die Scherkräfte zwischen der Wand und der Achse verstärkt werden und hieraus resultierende konvektive Zirkulationsströme in den wässrigen Pfropfen das zu hydrierende Substrat an der Phasengrenzfläche schneller absorbieren. Der Stoffaustausch innerhalb der Plugs erfolgt durch Diffusion, vorausgesetzt, das Strömungsprofil ist laminar. Mit zunehmender Fließgeschwindigkeit der Katalysatorphase nehmen die Reynolds-Zahl und damit der Turbulenzgrad der Pfropfenströmung zu, was den Stoffausgleich zusätzlich beschleunigt. Der Einfluss beider Faktoren auf die Intensivierung des Stofftransports und damit die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit konnte für die Prenal-Hydrierung gezeigt werden (s. Abbildung 79). Sowohl der Umsatz als auch die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen mit zunehmender Fließgeschwindigkeit der Katalysatorphase deutlich zu.

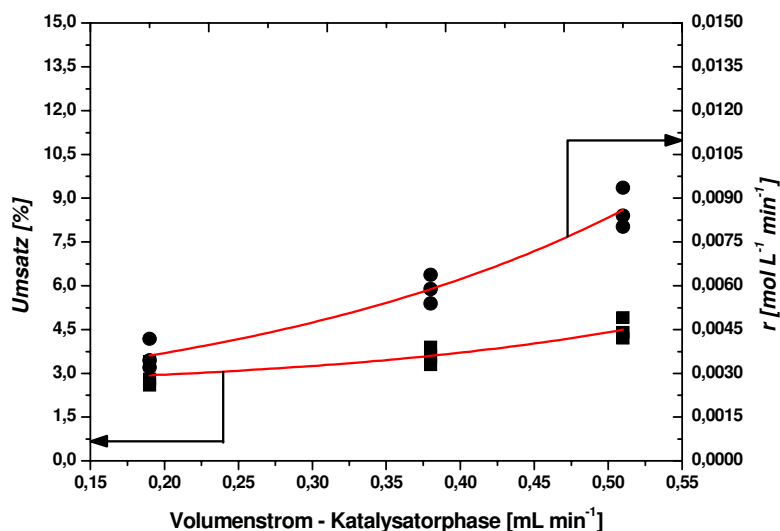


Abbildung 79

Reaktionsgeschwindigkeit der Prenal-Hydrierung als Funktion der Katalysator-Fließgeschwindigkeit; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $V_{H_2} = 2,8$ mL min⁻¹, $V_{\text{org}} = 0,25$ mL min⁻¹, $L_{\text{Kapillare}} = 3,0$ m, $d_{i,\text{Kapillare}} = 1,00$ mm.

Eine weitere Möglichkeit zur Intensivierung der konvektiven Zirkulationsströme in den Flüssigkeitspfropfen besteht darin, den Kanaldurchmesser zu verkleinern (Abbildung 80).

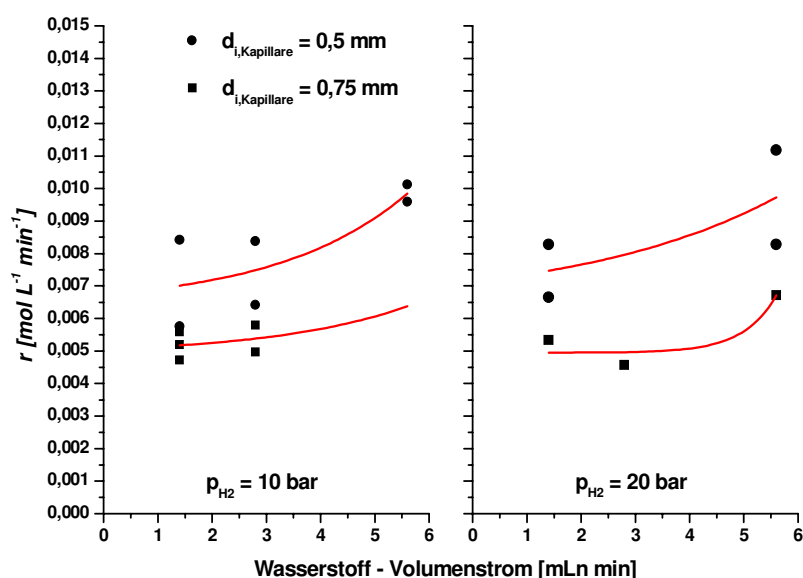


Abbildung 80

Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung als Funktion des Kanaldurchmessers; $V_{\text{aq}} = 0,42$ mL min⁻¹, $V_{\text{org}} = 0,275$ mL min⁻¹, $[\text{Citral}] = 0,25$ M, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M.

Dieser Aspekt wurde in zwei verschiedenen Kapillaren mit Kanaldurchmessern von 500 und 750 μm bei verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Als Modellreaktion wurde hierfür die Citral-Hydrierung herangezogen. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Kapillar-Innendurchmesser, wobei wie erwartet in der engeren Kapillare eine Beschleunigung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist. Dies ist neben einem begünstigten, auf die wässrige Phase bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{LL}) auch auf eine Vergrößerung der spezifischen Austauschfläche (a_T) zurückzuführen. Insgesamt nimmt damit der $k_{LL}a_T$ -Wert des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche deutlich zu, was die Zunahme der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit erklärt.

6. Zusammenfassung

In einer nachhaltig orientierten modernen Gesellschaft, für die ökonomische als auch ökologische Aspekte eines chemischen Prozesses die gleiche Priorität besitzen, müssen Errungenschaften aus dem Bereich der molekularen Katalyse mit innovativen Reaktorkonzepten gekoppelt werden. Nur so können umweltfreundliche Prozesse im industriellen Maßstab umgesetzt werden. Die Technologie der wässrigen Mehrphasenkatalyse bietet eine Plattform, die diese Kriterien erfüllt. Neuentwicklungen auf dem Gebiet der homogenen Katalyse können mit einer vereinfachten und kostengünstigen Reaktionsführung gekoppelt werden. Besonders vorteilhaft ist dabei die Regenerierung und Aufarbeitung des Katalysators durch eine Immobilisierung in einer zweiten flüssigen Phase. Aufgrund der Komplexität des Reaktionssystems ist allerdings eine detaillierte reaktionstechnische Untersuchung mehrphasiger Reaktionen sehr aufwendig und ist auch bislang nur für sehr wenige Reaktionen durchgeführt worden. Um aber die Leistung eines Reaktors zu optimieren und somit verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten zu erzielen oder ein im Labor-Maßstab betriebenes Verfahren in eine industrielle Produktionsanlage zu überführen, sind diese Untersuchungen essentiell. Obwohl das Themengebiet bezüglich der reaktionstechnischen Untersuchung mehrphasiger Reaktionen in den Lehrbüchern der Technischen Chemie theoretisch sehr gut behandelt wird, gibt es dennoch nur sehr wenige praktische Arbeiten, die dieses theoretische Wissen aufgreifen und verwerten. Ziel der vorliegenden Dissertationsarbeit war es daher, anhand einer Modellreaktion in der wässrigen Mehrphasenkatalyse diese theoretisch erläuterten Zusammenhänge konsequent in die Praxis umzusetzen, um so zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkung von Stofftransport und Reaktion zu gelangen.

Als Modellreaktion wurde dabei die selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden (Prenal, Citral) zu den ungesättigten Alkoholen mit einem wasserlöslichen Ru(II)-TPPTS-Komplex ausgesucht, die vor allem in der wässrigen Mehrphasenkatalyse sehr selektiv verläuft.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde zunächst in einem Batch-Reaktor untersucht. Um das kinetische Regime der Reaktion zu identifizieren, wurden sowohl über experimentelle Untersuchungen als auch über Berechnungen die Stofftransportgeschwindigkeiten an der G/L- und L/L-Phasengrenzfläche abgeschätzt. Diese waren dabei so schnell, dass die Ha-Zahlen für beide Stofftransport-Prozesse

gekoppelt mit Reaktion im Bereich kleiner 0,3 lagen. Der Ausnutzungsgrad der Katalysatorphase liegt im Batch-Reaktor somit bei nahezu 100% und der Reaktor wird bereits an der optimalen Leistungsgrenze betrieben.

Parallel zu diesen Untersuchungen wurde die Stabilität der Katalysatorphase in Recycling-Versuchen als Funktion der Wasser-Löslichkeit des Substrats genauer beleuchtet. Es stellte sich heraus, dass im Falle einer hohen Wasser-Löslichkeit des Produkts der Reaktion (z.B. Prenol) dieses in der Katalysatorphase akkumuliert und damit Koordinationsplätze am Katalysator blockiert. Insgesamt resultiert dabei eine langsame Abnahme der Katalysator-Aktivität. Der Aktivitätsrückgang muss bei der kinetischen Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit über einen Inhibierungsterm berücksichtigt werden, um eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten zu erhalten. Bislang wurden in der Literatur nur formalkinetische Ansätze ohne Inhibierungsterme zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Hydrierungsreaktionen in der Mehrphasenkatalyse benutzt [99,104]. Diese Geschwindigkeitsmodelle können die experimentellen Daten nur dann richtig wiedergeben, wenn die Löslichkeit des Substrats und des Produkts in der wässrigen Katalysatorphase niedrig ist (z.B. Citral, Nerol, Geraniol) und die Katalysatorphase nicht deaktiviert wird. Weiterhin konnte auch die Reaktionsordnung bezüglich des Substrats auf der Basis der modellierten Ergebnisse indirekt mit der Wasser-Löslichkeit korreliert werden. Wie bereits durch Grosselin *et al.* [99] berichtet wurde, ist die Reaktionsordnung bezüglich Prenal nahezu Null. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass die Reaktionsordnung zunimmt, wenn die Wasser-Löslichkeit des Substrats und damit auch die Stofftransportgeschwindigkeit abnehmen wie im Falle der Citral-Hydrierung.

Um das Zusammenwirken von Stofftransport und Reaktion besser verstehen zu können, wurde die Citral-Hydrierung als Modell-Reaktion in einem kontinuierlich betriebenen Kreislaufreaktor untersucht. Dieser stellt eine Neuentwicklung dar und wurde im Rahmen der Dissertationsarbeit aufgebaut. Die Apparatur eignet sich sehr gut zur kinetischen Untersuchung von wässrigen und nicht wässrigen Mehrphasensystemen. Unsere Studien im Kreislaufreaktor haben zu einem tieferen Verständnis der Wirkungsweise hydrodynamischer Parameter auf die Stofftransportgeschwindigkeit geführt, das in dieser Form in der Literatur nicht bekannt ist. Diese Informationen konnten wir nur dadurch erlangen, dass wir bewusst die Reaktion in einem stofftransportlimitierten Bereich durchgeführt haben. Vor allem

der Stofftransport an der Flüssig/Flüssig-Phasengrenzfläche wirkte sich dabei limitierend auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit aus. So zeigten erste Untersuchungen zur Effizienz verschiedener Mischer, dass nicht nur die Bildung einer großen Austauschfläche den Stofftransport begünstigt, sondern auch die Generierung von intensiven Turbulenzen in der kontinuierlichen Katalysatorphase, die anhand von CFD-Simulationen visualisiert wurden.

Auf der Grundlage experimenteller Daten zum Einfluss des Phasenverhältnisses der wässrigen und organischen Phase zueinander und von Triphenylphosphan-Zusätzen in die organische Phase konnte gezeigt werden, dass die Reaktion im Kern der Katalysatorphase stattfindet und nicht an der Phasengrenzfläche. Aus der Zweifilmtheorie geht hervor, dass der Stoffdurchgangskoeffizient über die Re-Zahl beeinflusst werden kann. So konnte die Geschwindigkeit des Stofftransports an der L/L-Phasengrenzfläche über den Volumenstrom der Katalysatorphase deutlich erhöht werden. Der damit gekoppelte Anstieg der Re-Zahl in der kontinuierlichen Katalysatorphase begünstigt dabei nicht nur den Stoffdurchgangskoeffizienten über die Sh-Zahl, sondern führt auch zu einer Verkleinerung der laminaren Grenzschicht, in der der Stofftransport ausschließlich über Diffusion erfolgt. Im Rahmen dieser Messungen konnten erstmals k_{LLaT} -Werte in der wässrigen Mehrphasenkatalyse als Funktion des Volumenstroms der Katalysatorphase modelliert werden. Diese sind um den Faktor 10 kleiner als im Batch-Reaktor und nehmen bei Anstieg des Volumenstroms der Katalysatorphase wie erwartet zu.

Kinetische Parameter bezüglich des Wasserstoff-Partialdrucks und der Citral- und Ruthenium-Konzentration wurden ebenfalls unter Stofftransport-Limitierung an der L/L-Phasengrenzfläche im Kreislaufreaktor bestimmt. Die Reaktionsordnung bezüglich der Citral-Konzentration ist dabei wesentlich höher als im Batch-Reaktor. Dies wurde dadurch erklärt, dass die Geschwindigkeit des Stofftransports im Kreislaufreaktor deutlich langsamer ist und die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Eine Erhöhung der Substrat-Konzentration in der organischen Phase wirkt sich somit effektiver auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit aus als im Batch-Reaktor. Ebenso übt auch die Ruthenium-Konzentration einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Die Reaktion scheint also sowohl durch Stofftransport als auch kinetisch limitiert zu sein, was auf der Grundlage der Zweifilmtheorie auf Ha-Zahlen im Bereich von 0,3 bis 3 hindeutet.

Mikroreaktoren zeichnen sich in vielen Fällen dadurch aus, dass ihre Transporteigenschaften bezüglich Wärme und Stoff besser sind als in konventionellen Laborreaktoren. Bei Mehrphasenreaktionen kann man dabei in mikro-dimensionierten Kanälen den Taylor-Flow dazu ausnutzen, um den Stofftransport zu intensivieren. Theoretisch wird dieser Effekt in vielen Publikationen behandelt und wurde nun erstmals in der wässrigen Mehrphasenkatalyse dazu ausgenutzt, Stofftransportgeschwindigkeiten zu beschleunigen. Speziell zur Durchführung von G/L/L-Mehrphasenreaktionen wurde hierfür erstmals ein Mikro-Kapillarreaktor konzipiert und aufgebaut. Kanal-Durchmesser liegen dabei im Bereich von 500 bis 1000 μm . Durch eine hintereinander geschaltete Anordnung von zwei T-Mischern kann man dabei spezifische G/L- und L/L-Phasengrenzflächen erzeugen, die im selben Bereich liegen wie in konventionellen Laborreaktoren. Das Strömungsprofil in der Kapillare ist sehr regelmäßig (alternierender Plug-Flow), wodurch die Bestimmung der Bläschen- und Tröpfchengrößen erleichtert wird. Im Rahmen der Untersuchungen im Kapillarreaktor konnte gezeigt werden, dass die Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase sowie der Kapillar-Durchmesser den Effekt des Taylor-Flows stark beeinflussen, wodurch die Stofftransportgeschwindigkeiten beschleunigt werden.

Durch detaillierte kinetische Untersuchungen hat die Dissertationsarbeit insgesamt zu einem besseren Verständnis reaktionstechnischer Aspekte in der wässrigen Mehrphasenkatalyse beigetragen. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden innovative Untersuchungs-Methoden entwickelt, die teilweise auf klassischen Modellvorstellungen basieren und die auch auf andere Reaktionssysteme in der Mehrphasenkatalyse übertragen werden können. Die Erkenntnisse sind dabei nicht nur auf konventionelle Laborreaktoren limitiert, sondern erstrecken sich auch auf mikro-dimensionierte Reaktoren.

7. Anhang

7.1. Symbolverzeichnis

$A_{i,0}$	GC-Peakfläche der Komponente i in der Einbauprobe	[-]
$A_{i,t}$	GC-Peakfläche der Komponente i nach der Zeit t	[-]
a_B	Spezifische Phasengrenzfläche G/L	$[m^{-1}]$
a_T	Spezifische Phasengrenzfläche L/L	$[m^{-1}]$
c_i	Konzentration der Komponente i	$[mol\ L^{-1}]$
$c_{i,aq}^*$	Gleichgewichtskonzentration der Komponente i in der wässrigen Phase	$[mol\ L^{-1}]$
[CA]	Citral-Konzentration	$[mol\ L^{-1}]$
$d_{32,org}$	Sauter-Durchmesser der dispergierten organischen Phase	[m]
d_H	Hydraulischer Durchmesser	[m]
D_{aq}	Diffusionskoeffizient in Wasser	$[m^2\ s^{-1}]$
D_{org}	Diffusionskoeffizient in der organischen Phase	$[m^2\ s^{-1}]$
d_R	Durchmesser - Rührer	[m]
D_{IO}	Durchmesser – Batch-Reaktor	[m]
d_B	Bläschen Durchmesser	[m]
d_T	Tröpfchen Durchmesser	[m]
E_A	Aktivierungsenergie	$[kJ\ mol^{-1}]$
G/L	Gas / Flüssig Zweiphasensystem	
g	Erdbeschleunigung	$[m^2\ s^{-1}]$
Ha	Hatta-Zahl $Ha_i = \delta_{aq} \sqrt{\frac{k(T)}{D_{i,aq}}}$	[-]
k, k_r	Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante	$[L\ mol^{-1}\ bar^{-1}\ min^{-1}]$
k_2	Inhibierungskonstante	$[L\ mol^{-1}]$
k_L	Stofftransportkonstante G/L	$[min^{-1}]$
k_{LL}	Stofftransportkonstante L/L	$[min^{-1}]$
K_H	Henry Konstante	$[mol\ L^{-1}\ bar^{-1}]$
K_N	Nernst Konstante	[-]
L/L	Flüssig / Flüssig	

L	$=d_R/D_{IO}$	[-]
M _B	Molekulargewicht des Lösungsmittels	[g mol ⁻¹]
m _{Kat}	Katalysatormasse	[kg]
\dot{n}_{in}, \dot{n}_e	Stoffmengenströme	[mol min ⁻¹]
N	Rührgeschwindigkeit	[min ⁻¹]
$\dot{N}_i = J$	Stoffstromdichte bezüglich der Komponente i	[mol L ⁻¹ min ⁻¹]
P	Energie-Dissipation durch den Rührer	[W]
p _{H₂}	Wasserstoff-Partialdruck	[bar]
Pe	Peclet-Zahl $Pe = \frac{d_B u_t}{D_L}$	[-]
[PA]	Prenal-Konzentration	[mol L ⁻¹]
[PO]	Prenol-Konzentration	[mol L ⁻¹]
PTFE	Teflon	
R	Ideale Gaskonstante	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
r	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Edukt	[mol L ⁻¹ min ⁻¹]
r _{calc}	Berechnete Reaktionsgeschwindigkeit	[mol L ⁻¹ min ⁻¹]
r _{exp}	Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit	[mol L ⁻¹ min ⁻¹]
[Ru]	Ruthenium-Konzentration	[mol L ⁻¹]
Re	Reynolds-Zahl $Re_{aq} = \frac{d_R \omega_{aq} \varphi_{aq}}{\eta_{aq}}$	[-]
S _i	Selektivität bezüglich der Komponente i	[%]
Sh	Sherwood-Zahl $Sh = \frac{k_L d_{B,T}}{D_{aq}}$	[-]
Sc	Schmidt-Zahl $Sc = \frac{\eta_{aq}}{\varphi_{aq} D_{aq}}$	[-]
t	Zeit	[min]
t _e	Kontaktzeit nach der Penetrationstheorie	[s]
T _b	Siedetemperatur	[K]
T _c	Kritische Temperatur	[K]
T _r	Reduzierte Temperatur	[-]
T	Temperatur	[K]
T _R	Temperatur	[°C]
TOF	Turn Over Frequency	[min ⁻¹]

TPP	Triphenylphosphan	
TPPTS	Triphenylphosphan-33'3''-trisulfonat-Na-Salz	
u_g	Gas – Strömungsgeschwindigkeit	$[m\ s^{-1}]$
u_{org}	Organische Phase – Strömungsgeschwindigkeit	$[m\ s^{-1}]$
u_{aq}	Wässrige Phase – Strömungsgeschwindigkeit	$[m\ s^{-1}]$
u_t	Bläschen-/Tröpfchenbildungsgeschwindigkeit	$[m\ s^{-1}]$
V_r	Reaktorvolumen	$[mL]$
$V_{r,org}$	Reaktorvolumen bezüglich der organischen Phase	$[mL]$
V_{aq} (Batch-Reaktor)	Reaktionsvolumen – Katalysatorphase	$[mL]$
V_{org} (Batch-Reaktor)	Reaktionsvolumen – Organische Phase	$[mL]$
V_g (Batch-Reaktor)	Gasvolumen	$[mL]$
V_{aq} (Loop Reaktor)	Volumenstrom – Katalysatorphase	$[mL\ min^{-1}]$
V_{org} (Loop Reaktor)	Volumenstrom – Organische Phase	$[mL\ min^{-1}]$
V_{Feed} (Loop Reaktor)	Volumenstrom – Feed	$[mL\ min^{-1}]$
V_{H_2} (Loop Reaktor)	Volumenstrom – Wasserstoff	$[mL\ min^{-1}]$
$V_b(B)$	Molare Volumen bei Siedetemperatur (Lösungsmittel)	$[mL\ mol^{-1}]$
$V_b(A)$	Molare Volumen bei Siedetemperatur (Substrat)	$[mL\ mol^{-1}]$
V_c	Kritisches Volumen	$[mL\ mol^{-1}]$
We	Weber-Zahl $We = \frac{\varphi_{aq} N^2 D_1}{\sigma}$	$[-]$
X	Umsatz	$[\%]$

Griechische Symbole:

α	Reaktionsordnung - Aldehyd-Konzentration	$[-]$
β	Reaktionsordnung - Wasserstoff Partialdruck	$[-]$
β_G	Stoffübergangskoeffizient bezogen auf die gasseitige Grenzschicht	$[min^{-1}]$
β_{aq}	Stoffübergangskoeffizient bezogen auf die wässrige Grenzschicht	$[min^{-1}]$
β_{org}	Stoffübergangskoeffizient bezogen auf die organische Grenzschicht	$[min^{-1}]$
χ	Reaktionsordnung - Ruthenium-Konzentration	$[-]$

δ_{aq}	Länge der wässrigen Grenzschicht	[m]
ϵ_{g}	Volumenanteil - Gasphase	[-]
ϵ_{org}	Volumenanteil - Organische Phase	[-]
ϵ_{aq}	Volumenanteil - Wässrige Phase	[-]
ϕ	Thiele-Modul $\phi = L \sqrt{\frac{n+1}{n} \frac{k}{D_{\text{eff}}}} (c_a^s)^{n-1}$	[-]
η	Ausnutzungsgrad der Katalysatorphase	[-]
φ	Rücklaufverhältnis $\varphi = \frac{\dot{V}_{\text{org}}}{\dot{V}_{\text{Feed}}}$	[-]
φ_{aq}	Dichte von Wasser	[kg m ⁻³]
$\Delta\varphi$	Dichtedifferenz zwischen der wässrigen und organischen Phase	[kg m ⁻³]
κ	Lösungsmittel-Assoziationsparameter	[-]
μ_{B}	Dynamische Viskosität des Lösungsmittels	[cP]
μ_{L}	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit	[cP]
μ_{g}	Dynamische Viskosität des Gases	[cP]
μ_{aq}	Dynamische Viskosität von Wasser	[cP]
v_i	stöchiometrischer Faktor bezüglich der Komponente i	[-]
σ_{L}	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit	[mN m ⁻¹]
σ_{B}	Oberflächenspannung des Lösungsmittels	[mN m ⁻¹]
σ_{A}	Oberflächenspannung des Substrats	[mN m ⁻¹]
Θ_i	Abreicherungsfaktor bezüglich der Komponente i	[-]
ω	acentrischer Faktor	[-]
ξ	Ortskoordinate in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht	[m]
Ψ_i	Enhancement Faktor bezüglich der Komponente i	[-]

7.2. **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1	Prinzipielle Verfahrensführung bei der wässrigen Mehrphasenkatalyse.	13
Abbildung 2	Beispiele einiger wasserlöslicher Liganden [8,9].	14
Abbildung 3	Gleichzeitige Reaktion und Produktabtrennung durch Phasenseparation [33].	25
Abbildung 4	Nacheinander geschalteter Reaktions- und Phasenseparations-Schritt im Ruhrchemie/ Rhone Poulenc-Verfahren [33].	27
Abbildung 5	Aktivität und Selektivität beim RC/RP-Verfahren als Funktion des Liganden [8].	28
Abbildung 6	Produktabtrennung von der Katalysatorphase durch in situ Extraktion während der Reaktion (links) und in einen nachgeschalteten Extraktor (rechts) [33].	29
Abbildung 7	Produktabtrennung von der Katalysatorphase durch Behandlung mit wässrigen Basen und Säuren [33].	31
Abbildung 8	Schematische Darstellung eines SAP-Katalysators [42].	32
Abbildung 9	Aktivität als Funktion des Wasser-Beladung (hier dargestellt als Dauer der nachträglichen Wasserdampf-Behandlung) in der SAP-Katalyse [43]. ..	33
Abbildung 10	Reaktion in homogener Phase und Katalysator-Abtrennung im Zweiphasensystem mit Hilfe von fluorierten Phasen und Fluoralkyl- modifizierten Liganden [52].	36
Abbildung 11	Typische Reaktionsführung bei Einsatz der scCO ₂ -Phase als mobile Phase und eines mit der CO ₂ -Phase nicht mischbaren Lösungsmittels als stationäre Katalysator-Phase (hier IL: Ionische Flüssigkeit) [58].	39
Abbildung 12	Solvatisierung von PEG-Ketten über Wasserstoff- Brückenbindungen [65].	43
Abbildung 13	Zu untersuchende reaktionstechnische Aspekte im Kreislaufreaktor.	46
Abbildung 14	Allgemeines Reaktionsschema in der wässrigen Mehrphasenkatalyse [72].	49
Abbildung 15	Komplexes Zusammenspiel von physiko-chemischen Aspekten in der wässrigen Mehrphasenkatalyse [72].	50
Abbildung 16	Reaktion im Kern der Katalysatorphase (1. Fall) oder an der L/L-Phasengrenzfläche (2. Fall).	51
Abbildung 17	Stofftransport und Reaktion in einem G/L-Zweiphasensystem;	

	(—) Konzentrationsprofil ohne Reaktion in der Grenzschicht oder reine physikalische Absorption, (...) Konzentrationsprofil mit vollständiger Abreaktion in der Grenzschicht.....	53
Abbildung 18	Micellen-Bildung mit Hilfe von CTAB in zweiphasigen Systemen [98]. ...	65
Abbildung 19	Experimentelle Werte und Modellberechnungen für die stofftransportlimitierte Hydrierung von DMI zu DMS; (●) experimentelle Werte, (1) Theoretischer Umsatz ohne Stofftransportlimitierung, (2) Theoretischer Umsatz mit Stofftransportterm, (3) k_{La} -Wert in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit [107].....	67
Abbildung 20	Stofftransport und Reaktion in der wässrigen Mehrphasenkatalyse; Modell 1: Reaktion im Kern der wässrigen Phase, Modell 2: Reaktion an der Phasengrenzfläche [109].	69
Abbildung 21	Rohrreaktor nach Wiese <i>et al.</i> mit <i>Sulzer</i> Packungen [110a].....	71
Abbildung 22	Beispiel-Chromatogramme mit der externen GC; (oben) Edukt- und Produktpeaks bei der Hydrierung von Citral; (unten) Edukt- und Produktpeaks bei der Hydrierung von Prenal.	76
Abbildung 23	(oben) Schematische Darstellung des Kreislaufreaktors; (unten) Photo des Kreislaufreaktors; Verfahrenstechnische Zeichnung: s. Anhang (Kap. 7.6).....	79
Abbildung 24	Detailzeichnung der Rohrreaktors und der unmittelbaren Peripherie.	81
Abbildung 25	Detailzeichnung des Phasenseparators mit kontrolliertem Gasablasssystem.....	82
Abbildung 26	Beispiel-Chromatogramm der online-GC; Edukt- und Produktpeaks bei der Hydrierung von Citral.	84
Abbildung 27	Vereinfachtes Schema des Reaktors zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit [75].	87
Abbildung 28	Schematische Darstellung des Kapillarreaktors.	89
Abbildung 29	Anordnung der Mischer im Kapillarreaktor.	90
Abbildung 30	Zeitliche Verfolgung der in situ Generierung des Ru(II)-TPPTS-Komplexes über UV-VIS-Messungen.	94
Abbildung 31	(oben) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert der Katalysatorphase; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 0,005$ M, $[\text{TPPTS}] = 0,05$ M, $[\text{PA}] = 1,0$ M; (unten) Umsatz und Selektivität nach Reaktionsende; $t = 120$ min.	95
Abbildung 32	(oben) Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von Prenal als Funktion des $[\text{P}] : [\text{Ru}]$ Verhältnisses; $p_{H_2} = 20$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$,	

	[Ru] = 0,005 M, [PA] = 1,0 M; (unten) Umsatz und Selektivität nach Reaktionsende.	97
Abbildung 33	Selektivität vs. Umsatz Diagramm bezüglich der Acrolein-Hydrierung; Lösungsmittel: Wasser / EtOAc; p_{H_2} = 40 bar, T = 60°C, [Acrolein] = 0,5 M, [Ru] = 0,005 M, [TPPTS] = 0,05M, t = 120 min.....	100
Abbildung 34	Selektivität vs. Umsatz Diagramm bezüglich der Acrolein-Hydrierung; Lösungsmittel: Wasser / DMF / EtOAc; p_{H_2} = 40 bar, T = 60°C, [Acrolein] = 0,5 M, [Ru] = 0,005 M, [TPPTS] = 0,05M, t = 180 min.....	101
Abbildung 35	Selektivität vs. Umsatz Diagramm bezüglich der Acrolein-Hydrierung; Lösungsmittel: Wasser / DMSO / EtOAc; p_{H_2} = 40 bar, T = 60°C, [Acrolein] = 0,5 M, [Ru] = 0,005 M, [TPPTS] = 0,05M, t = 180 min.....	101
Abbildung 36	Allgemeine Prozedur zur Evaluierung von Stofftransportgeschwindigkeiten.....	106
Abbildung 37	Druckabnahme im Reaktor infolge des Gaseintrages in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit.....	110
Abbildung 38	Ermittlung von k_{LaB} -Werten aus der Anfangssteigung der umgerechneten Daten.....	110
Abbildung 39	Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit der Citral-Hydrierung; T = 60°C, p_{H_2} = 20 bar, [Ru] = 0,005 M, [TPPTS] = 0,05 M, [Citral] = 0,25 M, t = 30 min.....	113
Abbildung 40	Wasserstoff-Löslichkeiten als Funktion von p_{H_2} und T; links: Wasser, rechts: n-Hexan [120].	114
Abbildung 41	Verteilungs-Koeffizient (K_N) von Prenal im Lösungsmittel-System n-Hexan / Katalysatorlösung als Funktion der Temperatur.	115
Abbildung 42	Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydrierung von Prenal in Abhängigkeit von der Ru-Konzentration (oben links), Prenal-Konzentration (oben rechts), dem Wasserstoff-Partialdruck (unten links) und der Reaktionstemperatur (unten rechts).	117
Abbildung 43	Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydrierung von Citral in Abhängigkeit von der Ru-Konzentration (oben links), Citral-Konzentration (oben rechts), dem Wasserstoff-Partialdruck (unten links) und der Reaktionstemperatur (unten rechts).	118
Abbildung 44	Verteilungs-Koeffizient (K_N) von Prenal im Zweiphasensystem Wasser / org. Lösungsmittel als Funktion der Temperatur.	119
Abbildung 45	Einfluss des organischen Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit; p_{H_2} = 20 bar, T = 50°C, [Prenal] = 0,5 M, [Ru] = 0,005 M, [TPPTS] = 0,05 M, $V_{aq} = V_{org} = 75$ mL.	119

Abbildung 46	Prenal-Hydrierung mit und ohne Salzzugabe (Na_2SO_4 , 20 Ma%); $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75 \text{ mL}$	121
Abbildung 47	Reaktionsgeschwindigkeit der Prenal-Hydrierung bei wiederholten Messungen mit derselben Katalysatorlösung; $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75 \text{ mL}$, Lösungsmittel: n-Hexan.	122
Abbildung 48	Korrelation experimentell ermittelter und berechneter Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich Prenal-Hydrierung.	123
Abbildung 49	Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Prenal-Hydrierung.	123
Abbildung 50	Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung bei wiederholten Messungen mit derselben Katalysatorlösung; $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Citral}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75 \text{ mL}$, Lösungsmittel: n-Hexan.	124
Abbildung 51	Paritätsdiagramm experimentell ermittelter und berechneter Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich Citral-Hydrierung.	126
Abbildung 52	Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Citral-Hydrierung.	126
Abbildung 53	Residual-Analyse der berechneten und experimentell erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten; (links) Prenal-Hydrierung, (rechts) Citral-Hydrierung.	127
Abbildung 54	Untersuchung zum Deaktivierungs-Verhalten bei der Citral-Hydrierung; $T = 70^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 250 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 80 \text{ mL min}^{-1}$	128
Abbildung 55	Langzeit-Stabilität des Rh(I)-BIPHEPHOS Katalysators bei der Hydroformylierung von 1-Octen im Mehrphasensystem Propylencarbonat/iso-Dodecan/Synthesegas; $T = 70^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10 / 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $[1\text{-Octen}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Rh}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{Rh}]/[\text{P}] = 1/10$	130
Abbildung 56	Unterschiedliche Mischer für die Citral-Hydrierung; links: <i>Siebplatte</i> , mitte: <i>Doppelbeil</i> , rechts: <i>Spiral-Füllkörper</i>	131
Abbildung 57	Beobachtete Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Mischer bei stationärem Betrieb; $T = 50^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$	132
Abbildung 58	Summenkurve und Verweilzeitverhalten im Leerrohr und mit verschiedenen Mixern.	134

Abbildung 59	Bläschengrößen-Verteilung im Leerrohr und als Funktion der Mischergeometrie.....	135
Abbildung 60	Tröpfchengrößen-Verteilung im Leerrohr und als Funktion der Mischergeometrie.....	135
Abbildung 61	CFD-Berechnungen zur Fluid-Dynamik im Reaktor als Funktion der Mischer; oben: <i>Doppelbeil</i> , unten: <i>Siebplatte</i>	137
Abbildung 62	Einfluss des Wasserstoff-Volumenstroms auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$	139
Abbildung 63	Mittlere Bläschengrößen (links) und Bläschengrößen-Verteilungen (rechts) als Funktion des Wasserstoff-Volumenstroms im System H_2/Wasser	140
Abbildung 64	Verweilzeitverhalten in der Anlage als Funktion der Wasserstoff-Zudosierung.....	141
Abbildung 65	Schematische Darstellung des TPP-Effektes: Erhöhung der Katalysator-Konzentration an der Phasengrenzfläche.....	142
Abbildung 66	Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung als Funktion des Phasenverhältnisses der wässrigen und organischen Phase; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $V_{\text{H}_2} = 200 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$	143
Abbildung 67	Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung als Funktion des Volumenstroms der Katalysatorphase; $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$	144
Abbildung 68	Anschauliche Darstellung von Stofftransport und Reaktion im differentiellen Volumenelement innerhalb des Reaktors [126].....	145
Abbildung 69	Berechnete Konzentrationsverläufe im Rohrreaktor; „inside“-Grafik: k_{LLaT} -Werte als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit der Katalysatorphase.....	148
Abbildung 70	Wasserstoffdruck-Abhängigkeit der Citral-Hydrierung im Kreislaufreaktor; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 2,5...15 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 25...150 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$	149
Abbildung 71	Kinetische Untersuchungen zum Einfluss der Citral-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$; „inside“-Grafik: Ermittlung der Reaktionsordnung.....	151
Abbildung 72	Kinetische Untersuchungen zum Einfluss der Ru-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$,	

	$V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$; „inside“-Grafik: Ermittlung der Reaktionsordnung.	152
Abbildung 73	Mikro-Kapillarreaktor für die G/L/L-Mehrphasenkatalyse, wobei die Gaskomponente kontrolliert über die Kapillarwand zudosiert wird.	155
Abbildung 74	Anordnung der zwei Mischer und kontrollierte Zudosierung des G/L/L-Mehrphasensystems zur Generierung eines Plug-Flows [70].....	156
Abbildung 75	Vereinfachte Darstellung von Tröpfchengrößen in Kapillaren als Funktion des Kanal-Durchmessers und der Strömungsgeschwindigkeit..	157
Abbildung 76	L/L-Taylor-Strömung im Kapillarreaktor [70].....	158
Abbildung 77	Photographische Aufnahme des Strömungszustandes (G/L/L-Plug-Flow) im Kapillarreaktor ($d_i = 0,75 \text{ mm}$) [70].....	159
Abbildung 78	Umsatzgrad (oben) und Reaktionsgeschwindigkeit (unten) bei der Prenal-Hydrierung als Funktion des Wasserstoff-Volumenstroms; $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $V_{\text{aq}} = 0,51 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$, $L_{\text{Kapillare}} = 3,0 \text{ m}$, $d_{i,\text{Kapillare}} = 1,00 \text{ mm}$	160
Abbildung 79	Reaktionsgeschwindigkeit der Prenal-Hydrierung als Funktion der Katalysator-Fließgeschwindigkeit; $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $V_{\text{H}_2} = 2,8 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$, $L_{\text{Kapillare}} = 3,0 \text{ m}$, $d_{i,\text{Kapillare}} = 1,00 \text{ mm}$	162
Abbildung 80	Reaktionsgeschwindigkeit der Citral-Hydrierung als Funktion des Kanaldurchmessers; $V_{\text{aq}} = 0,42 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 0,275 \text{ mL min}^{-1}$, $[\text{Citral}] = 0,25 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$	162
Abbildung 81	Kalibrierung der HPLC-Pumpe über die Liquid-Flow Anzeige für die Citral-Lösung ($0,25 \text{ M}$ in n-Hexan).	184
Abbildung 82	Kalibrierung der Spritzenpumpe.	184
Abbildung 83	^{31}P -NMR Spektren von TPPTS (oben) und Ru(II)-TPPTS (unten).	185

7.3. Schema-Verzeichnis

Schema 1	Teilschritt von Monsanto's L-DOPA Prozess.	9
Schema 2	Synthese von Naproxen [5].	10
Schema 3	Regioselektive Hydrierung von Sorbinsäure [17].	15

Schema 4	Stereoselektive Hydrierung von Sorbinsäure zu 3-Hexensäure [18].	16
Schema 5	Enantioselektive Hydrierung von α -Methylcrotonsäure mit wasserlöslichem Ru-BINAP [22].	17
Schema 6	Reaktionsnetzwerk bei der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden.	19
Schema 7	Reaktionsnetzwerk bei der Hydrierung von Zimtaldehyd mit TPP bzw. TPPMS/TPPTS komplexierten Ru-Katalysatoren [29].	19
Schema 8	Reaktionsmechanismus für die Hydrierung von Zimtaldehyd [29].	21
Schema 9	Aldehyd-Insertionsschritt nach Joó <i>et al</i> [30].	24
Schema 10	Shell Higher Olefin - Prozess [31].	26
Schema 11	Hydroformylierung von Propylen zu Butyraldehyd nach dem RC/RP-Verfahren [31].	27
Schema 12	Hydrodimerisierung von Butadien zu 2,7-Octadien-1-ol nach dem Kuraray-Prozess [40].	30
Schema 13	Hydrocarboxylierung von ungesättigten Fettsäureestern.	30
Schema 14	Enantioselektive Hydrierung von Iminen im Zweiphasensystem IL/scCO ₂ [60].	40
Schema 15	Beispiel für eine Hydroformylierung im invertierten Lösungsmittel-System H ₂ O/scCO ₂ [58].	42
Schema 16	Hydrierung von Itaconsäure im invertierten Lösungsmittel-System H ₂ O/scCO ₂ [64].	42
Schema 17	PEG-Modifizierung eines Triphenolphosphan-Liganden [41,65].	43
Schema 18	Regioselektive Hydrierung von Prenal und Citral.	44
Schema 19	Hydrierung von DMI zu DMS mit [Rh(COD)Cl ₂]/TPPTS [107].	66
Schema 20	Dimerisierung von Acrolein zu 2-Formyl-2,3-dihydropyran.	99
Schema 21	C=O- und C=C-Koordination von ungesättigten Aldehyden an ein Ru(II)-Komplex.	102
Schema 22	Regioselektive Hydrierung von Acrolein an einem [HCo(CO) ₃]-Komplex; (oben) Hydrierung zum Allylalkohol, (unten) Hydrierung zu Propanal [113].	103
Schema 23	Hydroformylierung von 1-Octen mit dem Katalysator Rh(I)-BIPHEPHOS zu n-Nonanal und iso-Nonanal im Mehrphasensystem [124].	129

7.4. Tabellen-Verzeichnis

Tabelle 1	Homogen katalysierte Prozesse in der chemischen Industrie [71].....	10
Tabelle 2	Vergleich homogener vs. heterogener Katalysatoren.....	11
Tabelle 3	Besondere Eigenschaften von Wasser (im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln).	12
Tabelle 4	Hydrierung von Zimtaldehyd mit Ru-Komplexen in homogener Phase und im wässrigen Zweiphasensystem [29].....	20
Tabelle 5	Hydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde mit Ru(II)-TPPTS [99].	22
Tabelle 6	Reaktionsbedingungen und Selektivitäten bei der Hydroformylierung von Propylen nach dem RC/RP-Verfahren [31].....	28
Tabelle 7	TOF bei der Styrol-Hydrierung in verschiedenen Lösungsmittel-Kombinationen [62].....	41
Tabelle 8	Bestimmung von Beschleunigungsfaktoren als Funktion der Ha-Zahl für eine durch Stoffübergang beeinflusste chemische Reaktion ($\nu_1 A_{1,g} + \nu_2 A_{2,l} \rightarrow \nu_3 A_{3,l}$) [75].	55
Tabelle 9	Beispiele für homogen katalysierte Reaktionen aus Forschung und industrielle Produktion nach dem Prinzip der wässrigen Mehrphasenkatalyse.	63
Tabelle 10	Typische empirische Ansätze zur Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten in der wässrigen Mehrphasenkatalyse.	63
Tabelle 11	(Semi)-empirischer und mechanistischer Geschwindigkeitsansatz zur Beschreibung der Hydroformylierung von Propen an Rh(I)-TPPTS nach Chen <i>et al.</i> [106].	64
Tabelle 12	Trennsäule und GC-Analysenbedingungen.	76
Tabelle 13	Spezifikationen des Kreislauftreaktors.....	80
Tabelle 14	^{31}P -NMR-Daten vom TPPTS-Liganden und vom Ru(II)-TPPTS-Komplex. ..	93
Tabelle 15	Hydrierung unterschiedlicher α,β -ungesättigter Aldehyde bei optimierten Reaktionsbedingungen; $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{P}] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{Aldehyd}] = 0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 7,0$	98
Tabelle 16	Berechnete und aus Tabellenwerken ermittelte Stoffdaten zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten [119,120e].	107
Tabelle 17	Berechnete und aus Literatur ermittelte Diffusionskoeffizienten.	108
Tabelle 18	Temperaturabhängigkeit der berechneten Diffusionskoeffizienten.	109

Tabelle 19	k_{LaB} -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.	111
Tabelle 20	Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{LL}) und k_{LLaT} -Werte im Zweiphasensystem n-Hexan/Wasser bezüglich Prenal und Citral.	112
Tabelle 21	Varierte Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Prenal- und Citral-Hydrierung.....	117
Tabelle 22	Ergebnisse der Parameter-Optimierung bei der Prenal-Hydrierung.	123
Tabelle 23	Ergebnisse der Parameter-Optimierung bei der Citral-Hydrierung.	125
Tabelle 24	Bläschen-/Tröpfchengrößen und typische Arbeitsbereiche in Blasensäulen und Füllkörperkolonnen (Gleichstrom) [75].	132
Tabelle 25	Mittlere spezifische Austauschflächen im Leerrohr und als Funktion der Mischergeometrie.	136

7.5. Auflistung der Geräte und Chemikalien

Reaktoren:

a) **Rührautoklav ($V_R = 250 \text{ mL}$, $p_{\max} = 200 \text{ bar}$, $T_{\max} = 350^\circ\text{C}$) der Firma *Parr Instruments Company* mit folgender Ausstattung und Peripherie:**

- Heizmantel (Parr Instruments, 400 W)
- Steuergerät mit digitalem Drehzahlmesser und Temperatur-Steuerung (Parr Instruments, Typ 4842)
- Manometer (1...200 bar)
- Druckmessumformer (Leitenberger, 1...160 bar)
- Überdruckventil (Swagelok, 150...200 bar)
- MFC zur Druckregelung (Brooks, Modell 5850)
- Steuergerät für den MFC (Brose, Modell 5878)
- Analog-digital Umwandler
- PC und Software zur Prozesskontrolle

b) **Eigenbau-Rohrreaktor mit Einbauten zur kontinuierlichen Durchführung von Mehrphasenreaktionen mit folgender Ausstattung und Peripherie:**

- HPLC-Pumpe (Gynkotek, Modell 480)
- LFI (Bronkhorst HI-TEC)
- 2 MFCs (Bronkhorst HI-TEC)
- Mikro-Zahnradpumpe (HNP Mikrosysteme, mzt 7205)
- Zahnradpumpe (Gather Industrie, Modell G20D60)
- 2 Durchflussmessgeräte (Kobold; $200\ldots2000 \text{ mL min}^{-1}$, $0\ldots250 \text{ mL min}^{-1}$)
- Druckmessumformer (Leitenberger, 1...60 bar)
- Online GC mit FID (DANI 86.10; GC-Säule: DB-WAX, $L = 30 \text{ m}$, I.D. = $0,25 \text{ mm}$, Film = $0,25 \mu\text{m}$) und Integrator (Hitachi, D-2500)

- Hydraulisches 6-Port Ventil (Valco Instruments)
 - Thermostat (Lauda)
 - Kryostat (Lauda)
 - Temperatur-Steuergerät (Horst, Modell HT60)
 - Steuergerät für die MFCs (Bronkhorst HI-TEC)
 - Analog-digital Umwandler
 - PC und Software zur Prozesskontrolle
- c) **Eigenbau-Mikro-Kapillarreaktor mit folgender Ausstattung und Peripherie:**
- Kolbenpumpe (*angefertigt in der eigenen Werkstatt*)
 - HPLC-Pumpe (Gynkotec, Modell 480)
 - MFC (Bronkhorst HI-TEC)
 - Steuergerät für MFC (Bronkhorst HI-TEC)
 - 2 Mikromischer (Valco Instruments)
 - Teflon-Kapillare (Valco Instruments)
 - Thermostat (Lauda)
 - Online GC mit FID (DANI 86.10; GC-Säule: DB-WAX, L = 30 m, I.D. = 0,25 mm, Film = 0,25 µm) und Integrator (Hitachi, D-2500)

Analysen-Geräte:

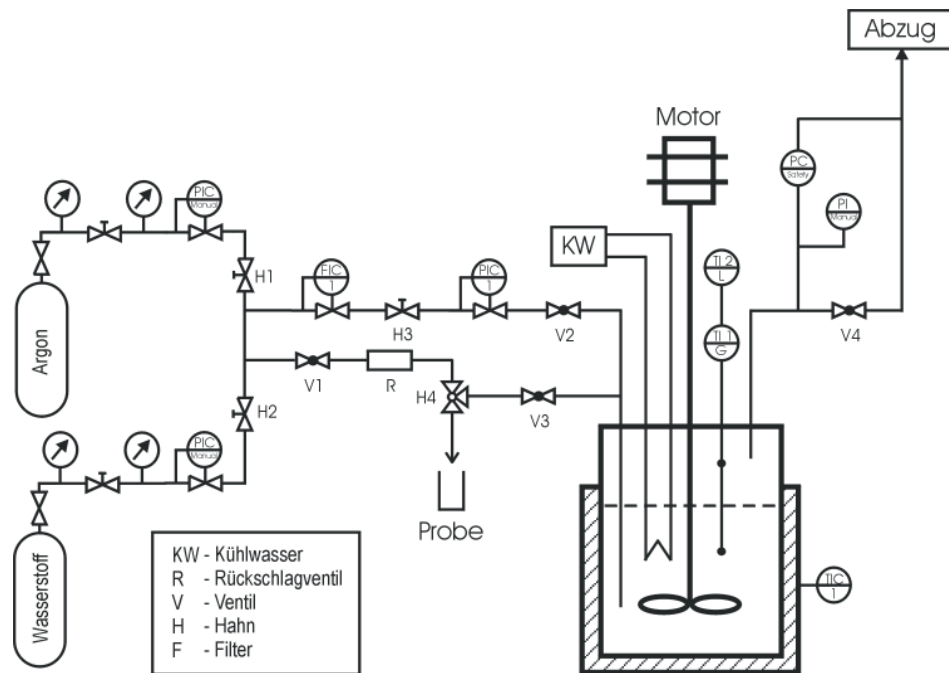
- NMR Spektrometer (Bruker DRX 500)
- UV-VIS Spektrometer (Perkin-Elmer, Lambda 2)
- Gaschromatograph mit FID (HP6890; GC-Säule: DB-WAX, L = 30 m, I.D. = 0,25 mm, Film = 0,25 µm)

Chemikalien:

- Argon (Air Liquide, 5.0)
- Wasserstoff (Air Liquide, 5.0)
- $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals)
- Wässrige TPPTS-Lösung (Celanese Chemicals, 30 Ma%)
- Pufferlösung pH 7.0 (Carl Roth)
- Puffertabletten pH 9.2 (Fluka Chemicals)
- n-Hexan (Carl Roth, > 95%)
- Toluol (Fluka Chemicals, > 99,7%)
- Essigsäureethylester (Fluka Chemicals, > 99,8%)
- Dimethylformamid (Merck, > 99%)
- Dimethylsulfoxid (Merck, > 99%)
- Propylencarbonat (Acros Organics, 99,5%)
- Acrolein (Fluka Chemicals, > 95%)
- Crotonaldehyd (Fluka Chemicals, > 98% cis + trans Isomer)
- Prenal (Fluka Chemicals, > 97%; Aldrich, > 97%)
- Zimtaldehyd (Fluka Chemicals, > 98%)
- Citral (Merck, > 97% cis + trans Isomer)
- 1-Octen (Alfa Aesar, 97%)
- n-Octan (Merck, > 99%)
- n-Decan (Fluka Chemicals, > 95%)
- n-Dodecan (Merck, > 99%)
- n-Tetradecan (Merck, > 99%)

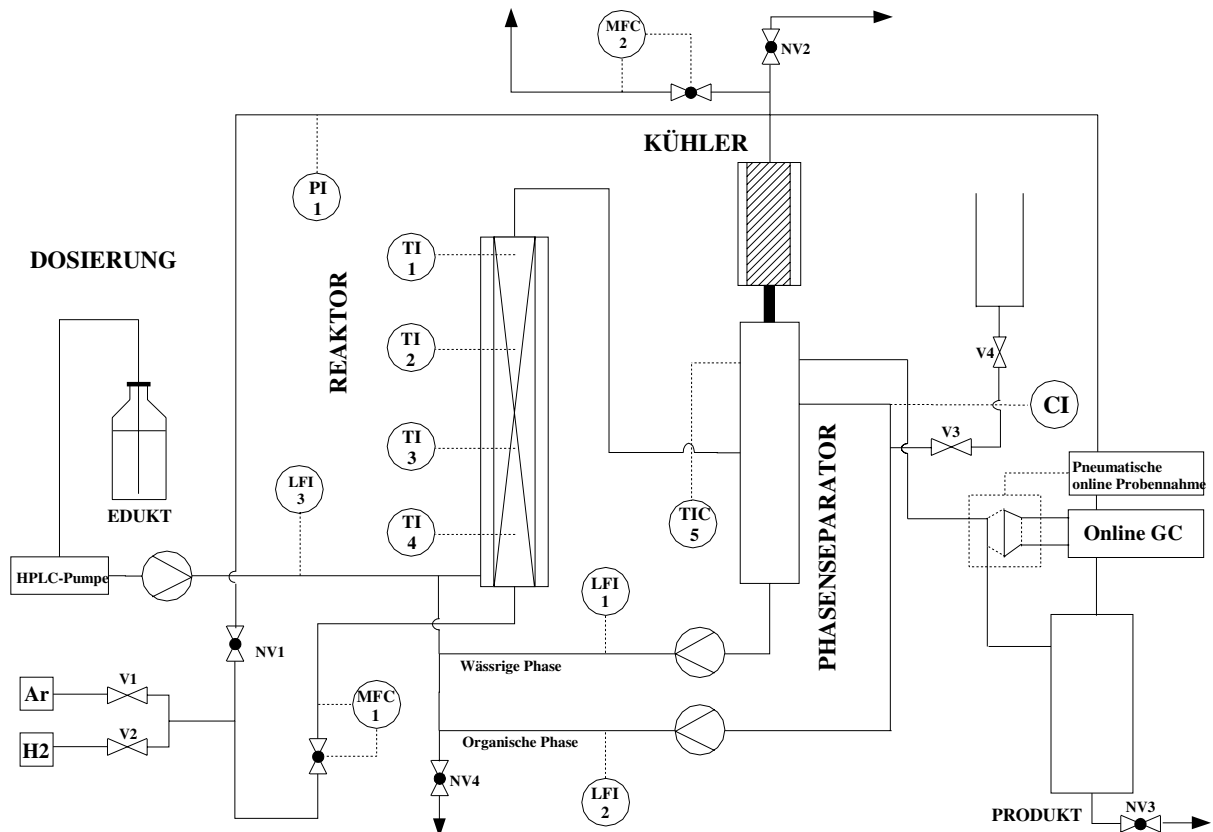
7.6. Ausführliche Fließbilder

7.6.1. Batch-Reaktor

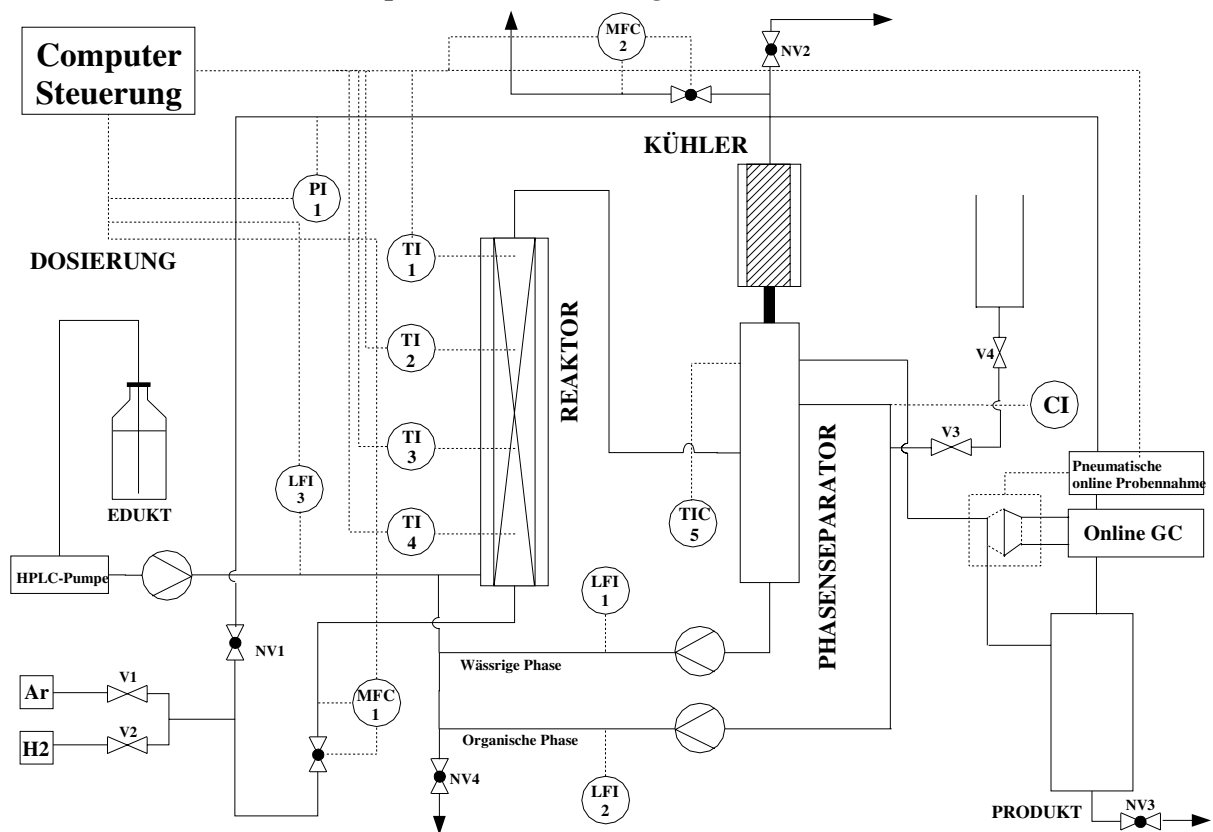


7.6.2. Kreislaufreaktor

- Ohne elektronische Peripherie zur Steuerung und Kontrolle

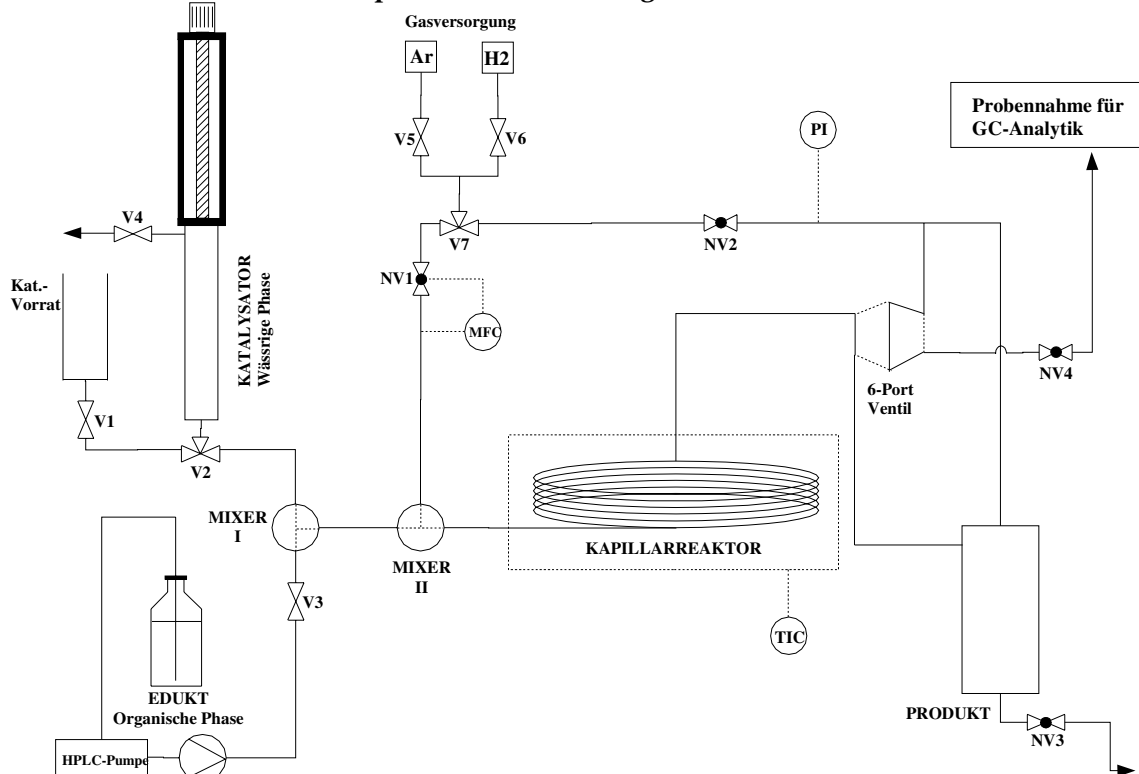


- *Mit elektronischer Peripherie zur Steuerung und Kontrolle*



7.6.3. Mikro-Kapillarreaktor

- *Ohne elektronische Peripherie zur Steuerung und Kontrolle*



7.6.4. Kalibrierdaten

- HPLC - Pumpe*

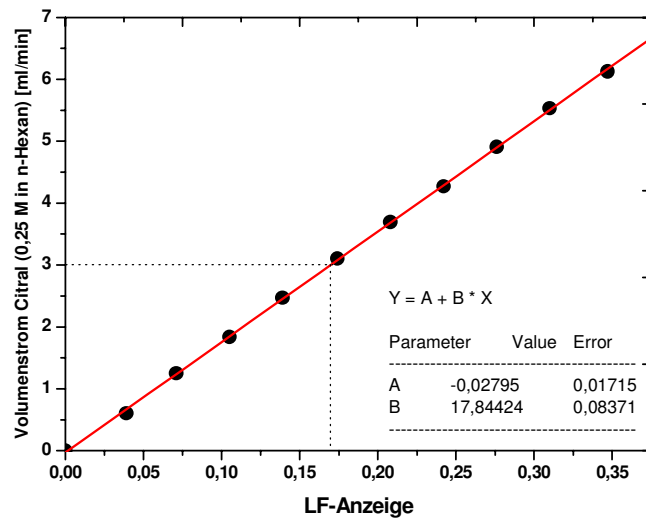


Abbildung 81 Kalibrierung der HPLC-Pumpe über die Liquid-Flow Anzeige für die Citral-Lösung (0,25 M in n-Hexan); (...) typischer Betriebswert.

- Spritzenpumpe*

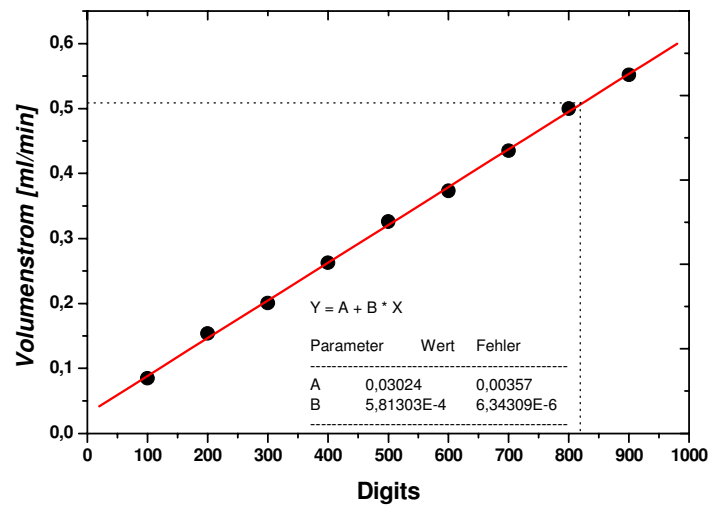


Abbildung 82 Kalibrierung der Spritzenpumpe; (...) typischer Betriebswert.

7.7. Tabellarische Auflistung der Ergebnisse

7.7.1. Batch-Reaktor

7.7.1.1. ^{31}P -NMR-Daten vom TPPTS-Liganden und Ru(II)-TPPTS-Komplex

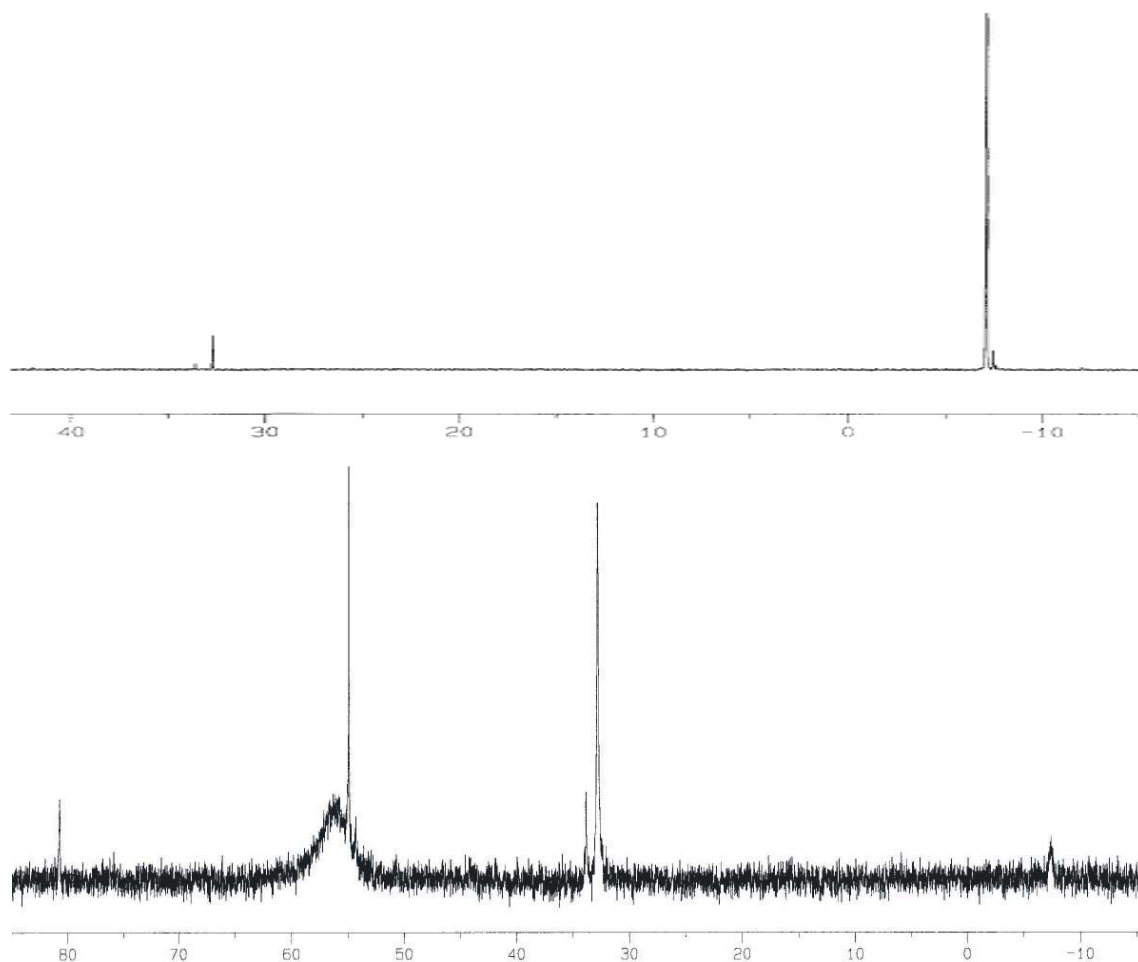


Abbildung 83 ^{31}P -NMR Spektren von TPPTS (oben) und Ru(II)-TPPTS (unten).

7.7.1.2. Einfluss des pH-Wertes auf Aktivität und Selektivität

Zeit [min]	H ₂ -Verbrauch [mL] pH 2,5 V96	Zeit [min]	H ₂ -Verbrauch [mL] pH 7,0 V83	Zeit [min]	H ₂ -Verbrauch [mL] pH 9,2 V97
0	11	0	3	0	3
1	61	1	25	1	-8
2	136	2	-92 ^{††}	2	-7
3	224	3	-70	3	0

^{††} Negative H₂-Verbrauchswerte sind auf Druckschwankungen beim Anfahren der Reaktion zurückzuführen.

4	313	4	-44	4	5
5	412	5	-10	5	14
6	520	6,02	24	6	25
7	632	7	62	7	37
8,02	749	8	104	9,02	62
9,02	870	9	149	10,02	76
10,02	992	10	192	11,02	91
11,02	1113	11	238	12,02	105
12,02	1234	12	281	13,02	121
13,02	1353	13	328	14,03	136
14,02	1472	14	408	15,03	152
15,02	1588	15	443	16,03	167
16,02	1700	16	479	17,05	183
17,02	1807	17	516	18,05	200
18,02	1907	18	555	19,05	217
19,02	2002	19	593	20,05	233
20,02	2090	20	633	21,05	250
21,02	2170	21	670	22,05	267
22,02	2243	22	708	23,05	285
23,02	2311	23	745	24,05	302
24,02	2372	24	781	25,05	321
25,03	2429	26,02	807	26,05	333
26,02	2483	27,02	836	27,05	348
27,02	2534	28,02	869	28,05	363
28,02	2582	29,02	901	29,05	379
29,02	2628	30,02	933	31,07	393
30,02	2673	31,02	965	32,07	418
31,02	2717	32,02	997	33,07	444
32,03	2759	33,02	1030	34,07	460
33,03	2801	34,02	1060	35,07	480
34,03	2842	35,02	1093	36,07	502
35,03	2881	36,02	1125	37,07	526
36,03	2921	37,02	1157	38,07	555
37,03	2958	38,02	1189	39,07	585
38,03	2996	39,02	1219	40,07	604
39,03	3031	40,04	1253	42,08	609
40,05	3066	41,02	1284	43,1	632
41,05	3100	42,02	1320	44,1	664
42,05	3131	43,02	1357	45,1	696
43,05	3162	44,02	1381	46,1	717
44,05	3192	45,02	1409	47,1	741
45,03	3220	46,02	1436	48,1	765
46,03	3247	47,02	1463	49,1	791
48,05	3252	48,02	1496	50,1	823
49,05	3274	49,02	1529	51,12	854
50,05	3297	50,02	1549	52,12	874
51,05	3318	51,02	1570	53,12	897
52,05	3339	52,02	1593	54,13	919
53,05	3358	53,02	1623	55,12	950
55,07	3349	54,02	1648	56,12	980
56,07	3365	55,02	1665	57,12	999
57,07	3381	56,02	1682	58,12	1019
58,07	3395	57,02	1699	59,12	1042
59,07	3410	58,02	1721	60,12	1070
60,07	3424	59,02	1742	61,12	1098
61,07	3438	60,04	1755	62,12	1115
62,07	3450	61,02	1767	63,12	1136
63,07	3462	62,02	1780	64,12	1155
64,07	3473	63,04	1789	65,12	1177

66,08	3450	64,02	1801	66,12	1203
67,1	3460	65,02	1811	67,12	1228
68,1	3470	66,02	1816	68,12	1246
69,1	3480	67,02	1821	69,12	1263
70,1	3488	68,02	1823	70,12	1281
71,08	3497	69,02	1825	71,12	1301
72,1	3505	70,02	1826	72,12	1326
73,1	3512	71,02	1826	73,12	1349
74,1	3518	72,02	1826	74,12	1364
75,1	3526	73,02	1828	75,12	1381
76,1	3533	74,02	1827	76,12	1396
77,1	3539	75,02	1829	77,12	1413
78,1	3544	76,02	1828	78,12	1434
79,1	3548	77,02	1829	79,12	1456
81,12	3514	78,04	1828	80,12	1476
82,12	3518	79,04	1830	81,12	1486
83,12	3527	80,04	1831	82,12	1499
84,12	3535	81,04	1832	83,12	1512
85,12	3543	83,04	1835	84,12	1530
86,12	3550	84,04	1837	85,12	1549
87,12	3557	85,04	1836	87,13	1584
88,12	3563	86,04	1838	88,15	1594
89,12	3569	87,04	1838	89,15	1603
90,12	3575	88,04	1839	91,15	1588
92,13	3586	89,04	1837	92,15	1605
93,13	3589	90,04	1840	93,15	1621
94,13	3592	91,04	1836	94,15	1637
95,15	3594	92,04	1840	95,15	1652
96,13	3597	93,04	1841	96,15	1661
97,13	3599			97,15	1670
98,13	3602			98,15	1680
99,13	3606			99,15	1690
100,13	3610			100,15	1703
101,15	3613			102,17	1729
102,13	3617			103,17	1742
103,13	3621			104,17	1749
104,13	3625			105,17	1757
105,13	3627			106,17	1764
106,13	3632			107,17	1771
107,13	3636			108,17	1782
108,13	3638			109,17	1793
109,13	3641			110,17	1804
110,13	3644			111,17	1814
111,13	3647			113,18	1812
112,13	3647			114,18	1814
113,13	3649			115,18	1814
114,13	3650			116,18	1815
115,13	3650			117,18	1817
116,13	3651			118,18	1819
117,13	3651			119,18	1820
118,13	3652			120,18	1820
119,13	3653			121,18	1822
120,13	3655			122,18	1822
121,13	3656			124,22	1822
122,15	3658			125,2	1824
123,13	3659			126,2	1824
124,13	3661			128,22	1824
126,17	3664			129,22	1826
127,15	3665			130,22	1827

128,15	3666			131,22	1827
129,15	3668			132,22	1828
130,15	3668			133,22	1829
131,15	3670			134,23	1829
132,15	3671				
133,15	3673				
134,17	3675				
135,15	3675				
136,17	3676				
137,17	3677				
138,17	3678				
139,15	3679				
140,15	3681				
141,15	3681				
142,17	3682				
143,15	3683				
144,17	3685				
145,15	3685				
146,15	3687				
147,15	3688				
148,15	3688				
149,15	3689				
150,15	3690				
151,15	3691				
152,15	3692				
153,17	3692				
154,17	3693				
155,17	3694				
156,17	3694				
157,17	3694				
158,17	3694				
159,17	3694				
160,18	3694				
161,17	3694				
162,17	3694				
163,17	3694				
164,18	3693				

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$, $[PA] = 1,0 \text{ M}$.

7.7.1.3. Einfluss des [Ru]:[P]-Verhältnisses auf Aktivität und Selektivität

Zeit [min]	1:36 V83	Zeit [min]	1:18 V89	Zeit [min]	1:9 V91	Zeit [min]	1:4,5 V93	Zeit [min]	1:2 V95
0	0	0	6	0	2	0	0	0	49
0,1	3	0,99	-9	1	15	0,1	19	1	50
1,1	25	1,99	0	2	23	1,1	16	3,02	53
2,1	-92	2,99	219	3	32	2,1	10	4,02	59
3,1	-70	3,99	239	4	43	3,1	11	5,02	64
4,1	-44	5	259	5	57	4,1	13	6,02	72
5,1	-10	5,99	280	6	73	5,1	17	7,02	84
6,12	24	6,99	301	7	90	6,1	24	8,02	94
7,1	62	7,99	325	8	107	7,1	34	9,02	107
8,1	104	8,99	348	9	124	8,11	44	10,02	119
9,1	149	9,99	373	10	141	9,11	58	11,02	134
10,1	192	10,99	398	11	158	10,11	74	12,02	148

11,1	238	11,99	418	12	177	11,1	90	13,02	165
12,1	281	12,99	439	13,02	196	13,11	129	14,02	176
13,1	328	13,99	461	14	214	14,11	-789	15,02	192
14,1	408	14,99	484	15	234	15,11	-819	16,02	207
15,1	443	17	501	16	252	16,11	-788	17,02	218
16,1	479	18	528	17	272	17,11	144	18,02	231
17,1	516	19	553	18	285	18,11	163	19,02	243
18,1	555	20	572	19	301	19,11	187	20,02	252
19,1	593	21	595	20	318	20,11	212	21,02	265
20,1	633	22	618	21	339	21,11	237	22,02	277
21,1	670	23	643	22	358	22,11	264	23,02	289
22,1	708	24	667	23	379	23,11	294	24,02	303
23,1	745	25	692	24,02	401	24,11	317	25,04	310
24,1	781	26	723	25	427	25,11	343	26,04	321
26,12	807	28,04	781	26	455	26,11	372	27,02	332
27,12	836	29,04	803	27	475	27,11	399	28,04	346
28,12	869	30,04	830	28	500	28,11	431	29,02	354
29,12	901	31,04	859	29	527	29,11	461	30,04	371
30,12	933	32,04	888	30	555	30,11	487	31,04	386
31,12	965	33,04	917	31	585	31,13	516	32,04	398
32,12	997	34,04	953	32	620	32,13	546	33,04	413
33,12	1030	35,04	988	33	653	33,11	577	34,04	426
34,12	1060	36,04	1013	34	680	34,13	606	35,04	439
35,12	1093	37,04	1045	35	711	35,13	641	36,04	451
36,12	1125	38,04	1077	36	744	36,13	672	37,04	469
37,12	1157	39,04	1108	37	777	37,13	701	38,04	482
38,12	1189	40,04	1141	38	811	39,15	714	39,04	499
39,12	1219	41,04	1177	39	849	40,15	746	40,04	515
40,14	1253	42,04	1213	40,02	886	41,15	777	41,04	530
41,12	1284	43,04	1239	41	914	42,15	809	42,05	545
42,12	1320	44,04	1271	42,02	948	43,15	837	43,04	559
43,12	1357	45,04	1303	43,02	980	44,15	865	44,04	573
44,12	1381	46,04	1334	44,03	1013	45,15	893	45,04	587
45,12	1409	47,04	1366	45,03	1046	46,15	922	46,04	602
46,12	1436	48,04	1402	46,03	1077	47,15	952	47,04	619
47,12	1463	49,04	1435	47,03	1114	48,15	982	48,04	636
48,12	1496	50,04	1460	48,03	1148	50,16	994	49,04	653
49,12	1529	51,04	1490	49,03	1173	51,16	1021	50,04	666
50,12	1549	52,04	1519	50,03	1203	52,16	1047	51,04	679
51,12	1570	53,04	1548	51,03	1232	53,16	1072	52,04	696
52,12	1593	54,04	1581	53,07	1245	54,16	1100	53,04	710
53,12	1623	55,04	1613	54,05	1277	55,16	1126	54,04	726
54,12	1648	56,04	1635	55,07	1306	56,16	1148	56,05	731
55,12	1665	57,04	1660	56,07	1330	57,16	1171	57,05	750
56,12	1682	58,04	1686	57,07	1355	58,16	1194	58,05	768
57,12	1699	59,04	1713	58,07	1382	59,16	1218	59,07	783
58,12	1721	60,04	1741	59,07	1406	61,18	1269	60,07	798
59,12	1742	62,05	1796	60,07	1429	62,18	1287	61,07	815
60,14	1755	63,05	1812	61,07	1456	63,2	1309	62,07	829
61,12	1767	64,05	1833	62,07	1482	64,2	1328	63,07	844
62,12	1780	65,05	1854	64,08	1489	65,2	1350	64,07	861
63,14	1789	66,05	1874	65,08	1509	66,2	1371	65,07	877
64,12	1801	67,05	1898	66,08	1529	67,2	1391	67,09	888
65,12	1811	68,05	1920	67,08	1551	68,2	1413	68,09	904
66,12	1816	69,05	1940	68,08	1572	69,2	1431	69,09	921
67,12	1821	70,05	1953	69,08	1586	70,2	1449	70,09	936
68,12	1823	71,05	1969	70,08	1602	72,21	1459	71,09	954
69,12	1825	72,05	1986	71,08	1618	73,21	1475	72,09	972
70,12	1826	73,05	2003	72,08	1633	74,21	1495	73,09	984

71,12	1826	74,07	2017	73,08	1651	75,21	1511	74,1	1000
72,12	1826	75,05	2033	75,1	1682	76,21	1528	75,1	1016
73,12	1828	76,05	2048	76,1	1692	77,21	1543	76,1	1032
74,12	1827	77,05	2060	77,1	1705	78,21	1557	77,09	1049
75,12	1829	78,05	2070	78,1	1716	79,21	1570	78,09	1067
76,12	1828	79,05	2074	79,1	1728	80,21	1583	79,09	1087
77,12	1829	80,05	2078	80,1	1738	81,21	1598	80,09	1099
78,14	1828	81,05	2081	81,12	1750	83,25	1626	82,1	1097
79,14	1830	82,05	2080	82,1	1761	84,23	1637	83,1	1114
80,14	1831	83,05	2082	83,12	1773	85,23	1647	84,1	1131
81,14	1832	84,05	2084	84,1	1782	88,26	1638	85,1	1151
83,14	1835	85,05	2086	85,1	1790	89,26	1649	86,1	1168
84,14	1837	86,05	2086	86,1	1795	90,26	1661	87,1	1184
85,14	1836	87,05	2086	87,1	1799	91,26	1670	88,1	1198
86,14	1838	88,05	2086	88,1	1803	92,26	1680	89,1	1214
87,14	1838	89,05	2087	89,1	1805	93,26	1685	90,1	1232
88,14	1839	90,05	2089	90,1	1809	94,26	1692	91,1	1248
89,14	1837	91,07	2088	91,1	1812	95,26	1697	93,12	1258
90,14	1840	92,05	2089	92,1	1815	96,26	1703	94,12	1276
91,14	1836	93,07	2089	93,1	1817	97,26	1707	95,12	1293
92,14	1840	94,05	2090	94,1	1817	98,26	1712	96,12	1309
93,14	1841	95,05	2089	95,1	1818	99,26	1716	97,12	1325
		96,05	2090	96,1	1818	100,26	1719	98,12	1342
		97,05	2090	97,1	1818	101,26	1721	99,12	1357
		98,07	2090	98,1	1819	102,26	1723	100,12	1373
		99,07	2090	99,1	1819	103,26	1724	101,14	1389
		100,07	2090	100,1	1820	106,3	1729	102,14	1408
		101,07	2090	101,1	1819	107,3	1729	104,15	1446
				102,1	1820	108,3	1729	105,15	1460
				103,1	1819	109,3	1731	106,15	1476
				104,1	1818	110,31	1732	107,15	1491
				105,1	1819	111,3	1733	108,15	1509
				106,1	1818	112,3	1734	109,15	1527
				107,1	1818	113,31	1734	110,15	1546
				108,1	1819	114,3	1735	111,15	1564
				109,1	1819	115,31	1736	112,15	1582
				110,1	1819	116,31	1738	113,15	1597
				111,1	1820	117,31	1738	114,15	1611
				112,1	1821	118,31	1738	115,15	1629
				113,1	1821	119,31	1738	116,15	1647
				114,1	1821	120,31	1739	117,15	1666
				115,1	1821	121,31	1740	118,15	1681
				116,1	1822	122,31	1741	119,15	1699
				117,1	1822	123,31	1741	120,15	1716
						124,31	1742	121,15	1734
						125,31	1743	122,15	1748
						126,31	1743	123,15	1765
						127,31	1744	124,15	1786
						128,31	1743	125,15	1803
						129,31	1745	126,15	1822
						130,33	1746	127,15	1838
						131,33	1747	128,17	1854
						132,31	1749	129,17	1871
						133,31	1749	130,17	1888
						134,31	1750	131,17	1905
						135,31	1750	132,17	1924
						136,31	1750	134,19	1963
						137,31	1750	135,19	1978
						138,33	1751	136,19	1996

						139,31	1751	137,19	2013
						140,31	1752	138,19	2029
						141,33	1752	139,19	2046
						142,31	1752	140,19	2064
						143,33	1753	141,19	2083
Ru : P = 1 : 2 (V95) ab t = 142 min									
Zeit [min]		Zeit [min]		Zeit [min]		Zeit [min]			
142,19	2104	180,24	2709	217,25	3195	256,32	3443	293,34	3544
143,19	2122	181,24	2729	218,25	3203	257,32	3446	294,34	3546
145,2	2130	182,24	2742	219,25	3210	258,32	3451	295,34	3548
146,2	2148	183,24	2758	220,25	3221	259,32	3455	296,35	3548
147,2	2164	184,24	2773	221,25	3231	261,34	3462	297,34	3550
148,2	2183	186,25	2772	222,25	3243	262,34	3465	298,34	3548
150,22	2192	187,25	2790	224,27	3262	263,34	3471	299,34	3548
151,22	2208	188,25	2810	225,27	3273	264,35	3477	300,35	3550
152,24	2230	189,25	2827	226,27	3280	265,35	3478	301,35	3549
153,24	2246	190,25	2844	227,27	3288	266,35	3480	302,35	3550
154,22	2263	191,25	2857	228,27	3295	267,35	3486	303,35	3550
155,22	2279	192,27	2870	229,27	3302	268,34	3487	304,35	3551
156,22	2297	193,27	2886	230,29	3309	269,34	3490	305,35	3552
157,24	2314	194,27	2899	231,29	3318	270,34	3492	306,35	3551
158,22	2332	195,27	2916	232,29	3328	271,34	3495	307,35	3555
159,22	2347	196,25	2931	233,29	3335	272,34	3497	308,35	3554
160,22	2369	197,25	2946	235,32	3353	273,34	3501	309,35	3555
161,22	2387	198,25	2958	236,3	3357	274,34	3505	310,35	3555
162,22	2403	199,25	2971	237,3	3364	275,34	3507	311,35	3556
163,22	2421	200,25	2985	238,3	3368	276,34	3509	312,35	3558
164,22	2438	201,25	2997	239,3	3374	277,34	3512	313,35	3557
165,22	2457	202,25	3010	240,3	3380	278,34	3515	314,35	3559
166,22	2475	203,25	3024	241,3	3388	279,34	3517	315,35	3558
167,22	2490	204,25	3038	242,3	3395	280,35	3519	316,35	3560
168,22	2507	205,27	3053	243,3	3398	281,34	3523	317,35	3562
169,22	2526	206,25	3068	244,3	3408	282,34	3524	318,35	3560
170,22	2545	207,25	3078	245,3	3410	283,34	3526	319,35	3563
171,24	2562	208,25	3089	246,3	3420	284,34	3528	320,35	3563
172,24	2577	209,25	3101	247,3	3422	285,34	3532		
173,24	2593	210,25	3113	248,3	3428	286,34	3533		
174,24	2608	211,25	3124	250,34	3424	287,34	3535		
175,24	2625	212,25	3138	251,32	3428	288,34	3537		
176,24	2640	213,25	3151	252,32	3430	289,34	3540		
177,24	2656	214,25	3163	253,32	3434	290,34	3540		
178,24	2674	215,25	3176	254,32	3437	291,34	3539		
179,24	2690	216,25	3182	255,32	3438	292,34	3543		

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[PA] = 1,0 \text{ M}$.

7.7.1.4. Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Ru(II)-TPPTS

Crotonaldehyd (V127)					
T [min]	A_{Int. Standard}	A_{Crotonaldehyd}	A_{Crotyalkohol}	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0	35,3	-	0	99	0
40	33,4	0	117,4	100	90
Zimtaldehyd (V126)					
t [min]	A_{Int. Standard}	A_{Zimtaldehyd}	A_{Zimtalkohol}	Umsatz [%]	Selektivität [%]

0	141,1	856,0	0	0	0		
100	102,9	0	747,1	99	99		
Citral (CK05)							
t [min]	A _{Int. St.}	A _{Cis-Citral}	A _{Trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0	653,04	602,57	618,44	0	0	0	0
180	633,78	32,39	41,09	581,23	571,48	94	99

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[P] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{Aldehyd}] = 0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 7,0$, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75 \text{ mL}$, LM: Toluol, n-Hexan.

7.7.1.5. Bestimmung von $k_L a$ -Werten im Batch-Reaktor

• n-Hexan

Zeit [min]	230 rpm	Zeit [min]	640 rpm	Zeit [min]	1116 rpm	Zeit [min]	1531 rpm	Zeit [min]	1932 rpm
0	20,2	0	20,4	0	20,2	0	20,2	0	20,3
0,05	20,2	0,05	20,4	0,05	20,2	0,05	20,2	0,05	20,3
0,1	20,2	0,1	20,3	0,1	20,2	0,1	20,2	0,1	20,3
0,15	20,2	0,15	20,2	0,15	20,2	0,15	16,2	0,15	20,3
0,2	20,2	0,2	19,8	0,2	20,2	0,22	15,9	0,2	20,3
0,25	20,1	0,25	19,6	0,25	17,2	0,27	15,9	0,25	20,3
0,3	20,1	0,3	19,4	0,3	16,3	0,32	15,9	0,3	20,3
0,35	20,0	0,35	19,0	0,35	16,1	0,37	15,9	0,35	20,2
0,4	19,9	0,4	18,8	0,4	15,9	0,42	15,9	0,4	15,6
0,45	19,8	0,45	18,6	0,45	15,9	0,47	15,9	0,45	15,5
0,5	19,8	0,5	18,5	0,5	15,9	0,52	15,9	0,5	15,5
0,55	19,7	0,55	18,2	0,55	15,9	0,57	15,9	0,55	15,5
0,6	19,6	0,6	18,1	0,6	15,9	0,62	15,9	0,6	15,5
0,65	19,6	0,67	17,9	0,65	15,9	0,67	15,9	0,65	15,5
0,7	19,5	0,72	17,7	0,72	15,9	0,72	15,9	0,7	15,5
0,75	19,5	0,77	17,6	0,77	15,9	0,77	15,9	0,75	15,5
0,8	19,4	0,82	17,5	0,82	15,9	0,82	15,9	0,8	15,5
0,85	19,3	0,87	17,3	0,87	15,9	0,87	15,9	0,85	15,5
0,92	19,2	0,92	17,3	0,92	15,9	0,92	15,9	0,9	15,5
0,97	19,2	0,97	17,1	0,97	15,9	0,97	15,9	0,95	15,5
1,02	19,1	1,02	17,1	1,02	15,9	1,02	15,9	1	15,5
1,07	19,1	1,07	17,0	1,07	15,9			1,05	15,5
1,12	19,0	1,12	16,9	1,12	15,9				
1,17	19,0	1,17	16,9	1,17	15,9				
1,22	18,9	1,22	16,8	1,22	15,9				
1,27	18,9	1,27	16,7	1,27	15,9				
1,32	18,8	1,32	16,7	1,32	15,9				
1,37	18,8	1,37	16,6	1,37	15,9				
1,42	18,7	1,42	16,6	1,42	15,9				
1,47	18,7	1,47	16,5	1,47	15,9				
1,52	18,7	1,52	16,5	1,54	15,9				
1,57	18,6	1,57	16,5	1,59	15,9				
1,62	18,6	1,62	16,4						
1,67	18,5	1,67	16,4						
1,72	18,5	1,72	16,4						
1,77	18,4	1,77	16,3						
1,82	18,4	1,82	16,3						
1,87	18,4	1,87	16,3						
1,92	18,3	1,92	16,3						
1,97	18,3	1,97	16,3						
2,02	18,2	2,02	16,3						

2,07	18,2	2,75	16,2						
2,12	18,1	2,87	16,1						
2,19	18,1	2,92	16,1						
2,24	18,1	3,17	16,1						
2,29	18,1								
2,34	18,0								
2,39	18,0								
2,44	18,0								
2,49	17,9								
pH₂ bei 230 rpm ab t = 2,54 min									
2,54	17,9	3,47	17,4	4,4	17,1	5,3	16,8	6,2	16,7
2,6	17,9	3,52	17,4	4,45	17,1	5,35	16,8	6,25	16,7
2,65	17,8	3,57	17,4	4,5	17,0	5,4	16,8	6,3	16,7
2,7	17,8	3,62	17,3	4,55	17,0	5,45	16,8	6,35	16,7
2,75	17,8	3,67	17,3	4,6	17,0	5,5	16,8	6,4	16,7
2,8	17,7	3,72	17,3	4,65	17,0	5,55	16,8	6,45	16,6
2,85	17,7	3,77	17,3	4,7	17,0	5,6	16,8	6,5	16,6
2,9	17,7	3,82	17,3	4,75	17,0	5,65	16,8	6,55	16,6
2,95	17,6	3,89	17,3	4,8	17,0	5,7	16,8	6,6	16,6
3	17,6	3,94	17,2	4,85	16,9	5,75	16,8	6,65	16,6
3,07	17,6	3,99	17,2	4,9	16,9	5,8	16,7	6,7	16,6
3,12	17,6	4,04	17,2	4,95	16,9	5,85	16,7	6,75	16,6
3,17	17,5	4,09	17,2	5	16,9	5,9	16,7		
3,22	17,5	4,14	17,2	5,05	16,9	5,95	16,7		
3,27	17,5	4,19	17,1	5,1	16,9	6	16,7		
3,32	17,5	4,24	17,1	5,15	16,9	6,05	16,7		
3,37	17,4	4,3	17,1	5,2	16,9	6,1	16,7		
3,42	17,4	4,35	17,1	5,25	16,9	6,15	16,7		

• Toluol

Zeit [min]	230 rpm	Zeit [min]	640 rpm	Zeit [min]	1116 rpm	Zeit [min]	1531 rpm	Zeit [min]	1932 rpm
0,0	19,7	0,0	19,8	0,0	19,7	0,0	19,8	0,0	19,6
0,1	19,7	0,1	19,8	0,1	19,7	0,1	19,8	0,1	19,6
0,2	19,7	0,2	19,8	0,2	18,4	0,2	19,8	0,2	19,6
0,3	19,7	0,3	19,8	0,3	17,3	0,3	17,3	0,3	19,6
0,4	19,7	0,4	19,7	0,4	17,1	0,4	16,9	0,4	17,6
0,5	19,7	0,5	19,5	0,5	17,0	0,5	16,9	0,5	17,5
0,6	19,7	0,6	19,4	0,6	16,9	0,6	16,9	0,6	17,6
0,7	19,7	0,7	19,3	0,7	16,9	0,7	16,9	0,7	17,6
0,8	19,7	0,8	19,1	0,8	16,9	0,8	16,9	0,8	17,6
0,9	19,7	0,9	19,0	0,9	16,9	0,9	16,9	0,9	17,6
1,0	19,6	1,0	18,9	1,0	16,9	1,0	16,9	1,0	17,6
1,1	19,6	1,1	18,8	1,1	16,9	1,1	16,9	1,1	17,6
1,2	19,6	1,2	18,7	1,2	16,9	1,2	16,9	1,2	17,6
1,3	19,6	1,3	18,6	1,3	16,9	1,3	16,9	1,3	17,6
1,4	19,6	1,5	18,5	1,4	16,9	1,4	16,9	1,4	17,6
1,5	19,6	1,6	18,4	1,5	16,9	1,5	16,9	1,5	17,6
1,6	19,6	1,7	18,3	1,6	16,9	1,6	16,9	1,6	17,6
1,7	19,6	1,8	18,3	1,7	16,9			1,7	17,6
1,8	19,5	1,8	18,2	1,8	16,9				
1,9	19,5	2,0	18,1	1,9	16,9				
2,0	19,5	2,1	18,1	2,0	16,9				
2,1	19,5	2,2	18,0	2,1	16,9				
2,2	19,5	2,3	18,0	2,2	16,9				
2,3	19,5	2,3	17,9						
2,4	19,5	2,5	17,9						
2,5	19,4	2,6	17,8						

2,6	19,4	2,7	17,8						
2,7	19,4	2,8	17,7						
2,8	19,4	2,9	17,7						
2,9	19,4	3,0	17,6						
3,0	19,4	3,1	17,6						
3,1	19,4	3,2	17,6						
3,2	19,4	3,3	17,6						
3,3	19,3	3,4	17,5						
3,4	19,3	3,5	17,5						
3,5	19,3	3,6	17,5						
3,6	19,3	3,7	17,4						
3,7	19,3	3,8	17,4						
3,8	19,3	3,9	17,4						
3,9	19,3	4,0	17,4						
4,0	19,3	4,1	17,3						
4,1	19,3	4,2	17,3						
4,2	19,3	4,3	17,3						
4,3	19,2	4,4	17,3						
4,4	19,2	4,5	17,3						
4,5	19,2	4,6	17,3						
4,6	19,2	4,7	17,3						
4,7	19,2	4,8	17,2						
4,8	19,2	4,9	17,2						
4,9	19,2	5,0	17,2						
5,0	19,2	5,1	17,2						
5,1	19,2	5,2	17,2						
5,2	19,2	5,3	17,2						
5,3	19,2	5,4	17,2						
5,4	19,1	5,5	17,2						
5,5	19,1	5,6	17,2						
5,6	19,1	5,7	17,2						
5,7	19,1	5,8	17,1						
5,8	19,1	5,9	17,1						
5,9	19,1	6,0	17,1						
6,0	19,1	6,1	17,1						
6,1	19,1	6,2	17,1						
6,2	19,1	6,3	17,1						
6,3	19,1	6,4	17,1						
6,4	19,1	6,5	17,1						
6,5	19,1	6,6	17,1						
6,6	19,0	6,7	17,1						
6,7	19,0	6,8	17,1						
6,8	19,0	6,9	17,1						
6,9	19,0	7,0	17,1						
7,0	19,0	7,1	17,1						
7,1	19,0	7,2	17,1						
7,2	19,0	7,3	17,1						
7,3	19,0	7,4	17,1						
7,4	19,0	7,5	17,1						
7,5	19,0	7,6	17,1						
7,6	19,0	7,7	17,1						
7,7	19,0	7,8	17,1						
7,8	19,0	7,9	17,1						
7,9	18,9	8,0	17,1						
pH₂ bei 230 rpm ab t = 8,0 min									
8,0	18,9	9,5	18,8	11,1	18,8	12,9	18,7	14,4	18,6
8,1	18,9	9,6	18,8	11,2	18,7	13,0	18,6	14,5	18,6
8,2	18,9	9,7	18,8	11,3	18,7	13,1	18,6	14,6	18,6
8,3	18,9	9,9	18,8	11,4	18,7	13,2	18,6	14,7	18,6

8,4	18,9	10,0	18,8	11,5	18,7	13,3	18,6	14,8	18,6
8,5	18,9	10,1	18,8	11,7	18,7	13,4	18,6	14,9	18,6
8,6	18,9	10,2	18,8	11,8	18,7	13,5	18,6	15,0	18,6
8,7	18,9	10,3	18,8	11,9	18,7	13,6	18,6	15,1	18,6
8,8	18,9	10,4	18,8	12,1	18,7	13,7	18,6	15,2	18,6
8,9	18,9	10,5	18,8	12,2	18,7	13,8	18,6	15,3	18,6
9,0	18,9	10,6	18,8	12,3	18,7	13,9	18,6	15,4	18,5
9,1	18,9	10,7	18,8	12,4	18,7	14,0	18,6	15,5	18,5
9,2	18,9	10,8	18,8	12,6	18,7	14,1	18,6	15,6	18,5
9,3	18,9	10,9	18,8	12,7	18,7	14,2	18,6	15,7	18,5
9,4	18,9	11,0	18,8	12,8	18,7	14,3	18,6	15,8	18,5

• Essigsäureethylester

Zeit [min]	230 rpm	Zeit [min]	640 rpm	Zeit [min]	1116 rpm	Zeit [min]	1531 rpm	Zeit [min]	1932 rpm
0,00	20,28	0,00	20,30	0,00	20,27	0,00	20,31	0	20,33
0,05	20,25	0,45	19,61	0,45	17,94	0,45	17,97	0,05	20,33
0,10	20,19	0,50	19,33	0,83	17,93	0,70	17,96	0,3	17,88
0,15	20,17	0,55	19,24	1,28	17,91	0,75	17,96	0,35	17,87
0,20	20,11	0,60	19,05			0,87	17,95	0,4	17,87
0,26	20,09	0,65	18,95			1,25	17,93	0,45	17,87
0,31	20,04	0,99	18,42			1,30	17,93	0,5	17,86
0,36	20,01	1,04	18,38					0,55	17,86
0,41	19,96	1,09	18,33					0,6	17,86
0,46	19,94	1,14	18,31					0,72	17,85
0,51	19,89	1,19	18,26					0,77	17,84
0,56	19,87	1,25	18,25					0,82	17,84
0,61	19,82	1,30	18,21					0,87	17,84
0,66	19,81	1,35	18,20					0,92	17,83
0,71	19,78	1,40	18,18						
0,76	19,74	1,45	18,16						
0,81	19,72	1,50	18,14						
0,86	19,68	1,55	18,13						
0,91	19,66	1,60	18,12						
0,96	19,62	1,67	18,11						
1,01	19,61	1,72	18,10						
1,06	19,58	1,77	18,10						
1,11	19,56	1,82	18,09						
1,16	19,53	1,87	18,09						
1,21	19,49	1,92	18,07						
1,26	19,48	1,97	18,07						
1,31	19,45	2,02	18,07						
1,36	19,44	2,07	18,06						
1,41	19,40	2,12	18,06						
1,46	19,39	2,17	18,06						
1,51	19,37	2,22	18,06						
1,56	19,34	2,27	18,05						
1,61	19,32	2,32	18,05						
1,66	19,30	2,37	18,05						
1,71	19,29	2,42	18,05						
1,76	19,25	2,49	18,05						
1,81	19,24	2,54	18,05						
1,86	19,22	2,59	18,04						
1,91	19,21	2,64	18,04						
1,96	19,19	2,69	18,04						
2,01	19,16	2,74	18,04						
2,06	19,16	2,79	18,04						
2,11	19,13	2,84	18,04						

2,16	19,12	2,89	18,04						
2,21	19,10	2,94	18,04						
2,26	19,08	2,99	18,04						
pH₂ bei 230 rpm ab t = 2,31 min									
2,31	19,07	4,33	18,60	6,70	18,36	8,71	18,26	10,73	18,19
2,36	19,05	4,38	18,60	6,75	18,35	8,76	18,25	10,78	18,19
2,41	19,04	4,43	18,60	6,80	18,35	8,81	18,25	10,83	18,19
2,46	19,02	4,48	18,58	6,85	18,35	8,86	18,25	10,90	18,19
2,51	19,01	4,53	18,58	6,90	18,34	8,91	18,25	10,95	18,19
2,56	18,99	4,58	18,57	6,95	18,34	8,96	18,25	11,00	18,19
2,61	18,98	4,63	18,56	7,00	18,34	9,01	18,24	11,05	18,19
2,66	18,95	4,68	18,55	7,05	18,33	9,06	18,23	11,10	18,18
2,71	18,95	4,73	18,55	7,10	18,33	9,11	18,23	11,15	18,18
2,76	18,94	4,78	18,54	7,15	18,33	9,16	18,23	11,20	18,18
2,81	18,92	4,85	18,53	7,20	18,33	9,23	18,23	11,25	18,18
2,86	18,91	4,90	18,52	7,25	18,32	9,28	18,23	11,36	18,18
2,91	18,89	4,95	18,52	7,30	18,32	9,33	18,23	11,41	18,18
2,96	18,89	5,00	18,51	7,35	18,31	9,38	18,23	11,73	18,17
3,01	18,87	5,05	18,51	7,40	18,31	9,43	18,23	12,13	18,16
3,06	18,86	5,10	18,50	7,45	18,31	9,48	18,22	12,18	18,16
3,11	18,84	5,50	18,45	7,50	18,31	9,53	18,22	12,50	18,15
3,16	18,83	5,55	18,45	7,55	18,30	9,58	18,22	12,55	18,15
3,21	18,83	5,60	18,44	7,60	18,30	9,63	18,22	12,60	18,15
3,26	18,81	5,65	18,44	7,65	18,30	9,68	18,22	13,05	18,14
3,31	18,80	5,70	18,43	7,70	18,30	9,73	18,22	13,50	18,14
3,36	18,78	5,75	18,43	7,75	18,29	9,78	18,21	13,68	18,14
3,41	18,78	5,80	18,43	7,80	18,29	9,83	18,21	13,73	18,14
3,46	18,76	5,85	18,42	7,85	18,29	9,88	18,21	13,91	18,13
3,51	18,75	5,90	18,42	7,90	18,29	9,93	18,21	14,03	18,13
3,58	18,74	5,95	18,42	7,95	18,29	9,98	18,21	14,08	18,13
3,63	18,74	6,00	18,41	8,00	18,28	10,03	18,21	14,20	18,13
3,68	18,72	6,05	18,41	8,05	18,28	10,08	18,21	14,25	18,13
3,73	18,71	6,10	18,40	8,10	18,28	10,13	18,21	14,38	18,13
3,78	18,70	6,15	18,39	8,15	18,27	10,18	18,20	14,43	18,13
3,83	18,69	6,20	18,39	8,20	18,27	10,23	18,20	14,83	18,13
3,88	18,68	6,25	18,39	8,25	18,27	10,28	18,21	14,88	18,13
3,93	18,68	6,30	18,38	8,30	18,27	10,33	18,20	15,20	18,12
3,98	18,66	6,35	18,38	8,35	18,27	10,38	18,20	15,58	18,12
4,03	18,66	6,40	18,38	8,40	18,26	10,43	18,20	15,63	18,11
4,08	18,65	6,45	18,37	8,46	18,26	10,48	18,20	15,68	18,11
4,13	18,64	6,50	18,37	8,51	18,26	10,53	18,20	15,73	18,12
4,18	18,63	6,55	18,36	8,56	18,26	10,58	18,20	15,78	18,12
4,23	18,62	6,60	18,36	8,61	18,26	10,63	18,20	16,10	18,11
4,28	18,61	6,65	18,36	8,66	18,26	10,68	18,20	16,21	18,11

• **Pufferlösung**

Zeit [min]	230 rpm	Zeit [min]	640 rpm	Zeit [min]	1116 rpm	Zeit [min]	1531 rpm	Zeit [min]	1932 rpm
0,00	20,17	0,00	19,65	0,00	20,29	0,00	20,02		
0,12	20,16	0,05	19,65	0,05	20,28	0,05	20,02		
0,17	20,15	0,10	19,65	0,10	20,29	0,10	20,02		
0,42	20,14	0,15	19,64	0,15	20,23	0,15	19,98		
0,47	20,14	0,20	19,63	0,20	20,03	0,20	19,46		
0,52	20,14	0,25	19,62	0,25	19,90	0,25	19,27		
0,98	20,12	0,30	19,61	0,30	19,82	0,30	19,20		
1,03	20,12	0,35	19,61	0,35	19,67	0,35	19,14		
1,28	20,11	0,40	19,59	0,40	19,60	0,40	19,13		
1,33	20,11	0,45	19,59	0,45	19,51				

1,38	20,11	0,50	19,58	0,50	19,48				
1,43	20,11	0,55	19,57	0,55	19,45				
1,48	20,10	0,60	19,56	0,60	19,44				
1,53	20,10	0,65	19,55	0,65	19,43				
1,58	20,10	0,70	19,55	0,70	19,43				
1,63	20,10	0,75	19,53	0,75	19,42				
1,68	20,10	0,80	19,53						
1,73	20,10	0,85	19,52						
2,12	20,08	0,90	19,51						
2,78	20,06	0,95	19,50						
2,83	20,06	1,00	19,50						
2,95	20,06	1,05	19,49						
3,00	20,06	1,10	19,48						
3,05	20,06	1,15	19,48						
3,10	20,06	1,20	19,47						
3,15	20,05	1,25	19,47						
3,20	20,05	1,30	19,46						
3,25	20,05	1,35	19,45						
3,30	20,05	1,40	19,45						
3,35	20,05	1,45	19,43						
3,40	20,05	1,50	19,43						
3,45	20,05	1,55	19,42						
3,50	20,05	1,60	19,42						
3,82	20,04	1,65	19,41						
3,93	20,03	1,70	19,41						
3,98	20,03	1,75	19,38						
4,03	20,03	1,80	19,37						
4,08	20,03	1,85	19,37						
4,13	20,03	1,90	19,36						
4,18	20,03	1,95	19,35						
4,23	20,03	2,00	19,35						
4,28	20,03	2,05	19,37						
4,33	20,03	2,10	19,37						
4,38	20,03	2,15	19,35						
4,43	20,03	2,20	19,35						
4,48	20,03	2,25	19,34						
4,53	20,03	2,30	19,34						
4,58	20,03	2,35	19,33						
4,63	20,03	2,40	19,32						
4,68	20,03	2,45	19,32						
4,73	20,03	2,50	19,32						
4,78	20,03	2,55	19,31						
4,83	20,03	2,60	19,30						
4,88	20,03	2,65	19,30						
4,93	20,03	2,70	19,29						
4,98	20,03	2,75	19,29						
5,03	20,03	2,80	19,29						
5,08	20,03	2,86	19,27						
5,13	20,03	2,91	19,27						
5,18	20,03	2,96	19,26						
5,23	20,03	3,01	19,25						
5,28	20,01	3,06	19,25						
5,33	20,01	3,11	19,24						
5,38	20,01	3,16	19,24						
5,43	20,00	3,21	19,24						
5,48	20,01	3,28	19,23						
5,53	20,01	3,33	19,23						
5,58	20,01	3,38	19,23						
5,63	20,00	3,43	19,22						

5,68	20,00	3,48	19,21						
5,73	19,99	3,53	19,21						
5,78	20,00	3,58	19,21						
5,83	19,99	3,63	19,20						
5,88	19,99	3,68	19,20						
5,93	19,99	3,73	19,20						
5,98	19,99	3,78	19,19						
6,03	19,99	3,83	19,19						
6,08	19,99	3,88	19,18						
6,13	19,99	3,93	19,18						
6,18	19,99	3,98	19,17						
6,23	19,99	4,03	19,17						
6,28	19,99	4,08	19,16						
6,33	19,99	4,15	19,16						
6,38	19,98	4,20	19,15						
6,43	19,98	4,25	19,15						
6,48	19,98	4,30	19,14						
6,53	19,98	4,35	19,14						
6,58	19,98	4,40	19,14						
6,63	19,98	4,45	19,13						
6,68	19,98	4,50	19,13						
6,73	19,97	4,56	19,13						
6,78	19,97	4,61	19,12						
6,83	19,97	4,66	19,12						
6,88	19,97	4,71	19,11						
6,93	19,98	4,76	19,11						
6,98	19,97	4,81	19,10						
7,03	19,97	4,86	19,10						
7,08	19,97	4,91	19,09						
7,13	19,97	4,98	19,09						
7,18	19,97	5,03	19,08						
7,23	19,97	5,08	19,09						
7,30	19,97	5,13	19,08						
7,35	19,97	5,18	19,08						
7,40	19,97	5,23	19,07						
7,45	19,96	5,28	19,07						
7,50	19,96	5,33	19,07						
7,55	19,96	5,38	19,06						
7,60	19,96	5,43	19,06						
7,65	19,96	5,48	19,06						
7,70	19,96	5,53	19,05						
7,75	19,96	5,58	19,05						
7,80	19,96	5,63	19,04						
7,85	19,96	5,68	19,03						
7,90	19,96	5,73	19,03						
7,95	19,96	5,78	19,03						
8,00	19,96	5,83	19,03						
8,05	19,96	5,88	19,02						
8,12	19,96	5,93	19,02						
8,17	19,96	5,98	19,02						
8,22	19,95	6,03	19,02						
8,27	19,95	6,08	19,01						
8,32	19,95	6,13	19,01						
8,37	19,95	6,18	19,00						
8,42	19,95	6,23	19,00						
8,47	19,95	6,30	19,00						
8,52	19,95	6,35	19,00						
8,57	19,95	6,40	18,99						
8,62	19,95	6,45	18,99						

8,67	19,95	6,50	18,98						
8,72	19,94	6,55	18,98						
8,77	19,95	6,60	18,97						
8,82	19,95	6,65	18,97						
8,87	19,95	6,70	18,97						
8,92	19,94	6,75	18,97						
8,97	19,94	6,80	18,97						
9,02	19,94	6,85	18,97						
9,07	19,94	6,90	18,95						
9,12	19,94	6,95	18,95						
9,17	19,94	7,00	18,95						
9,22	19,94	7,05	18,95						
9,27	19,94	7,10	18,94						
9,32	19,94	7,15	18,94						
9,37	19,94	7,20	18,94						
9,42	19,93	7,25	18,93						
9,47	19,94	7,30	18,93						
9,52	19,93	7,35	18,93						
9,57	19,94	7,40	18,93						
9,62	19,93	7,45	18,92						
9,67	19,94	7,50	18,92						
9,72	19,93	7,55	18,91						
9,77	19,93	7,60	18,92						
9,82	19,93	7,65	18,91						
9,87	19,93	7,70	18,90						
9,92	19,93	7,75	18,91						
9,97	19,93	7,80	18,90						
10,02	19,92	7,85	18,90						
10,07	19,93	7,90	18,90						
10,12	19,93	7,95	18,90						
10,17	19,93	8,01	18,89						
10,23	19,93	8,06	18,89						
10,28	19,93	8,11	18,88						
10,33	19,92	8,16	18,89						
10,38	19,92	8,21	18,89						
10,43	19,92	8,26	18,89						
10,48	19,92	8,31	18,87						
10,53	19,92	8,36	18,87						
10,60	19,92	8,41	18,87						
10,65	19,92	8,46	18,86						
10,72	19,92	8,51	18,87						
10,77	19,92	8,56	18,87						
10,82	19,91	8,61	18,87						
10,87	19,91	8,66	18,86						
10,92	19,90	8,71	18,85						
10,97	19,91	8,76	18,85						
11,02	19,91	8,81	18,85						
11,07	19,91	8,86	18,85						
11,12	19,91	8,91	18,84						
11,17	19,91	8,96	18,84						
11,22	19,91	9,01	18,84						
11,27	19,91	9,06	18,84						
11,32	19,91	9,11	18,83						
11,37	19,91	9,16	18,84						
11,42	19,90	9,21	18,83						
11,47	19,90	9,26	18,82						
11,52	19,90	9,31	18,82						
11,57	19,91	9,36	18,82						
11,62	19,90	9,41	18,82						

11,67	19,90	9,46	18,82						
11,72	19,90	9,51	18,82						
11,77	19,90	9,56	18,81						
11,82	19,90	9,61	18,81						
11,87	19,90	9,66	18,81						
11,92	19,90	9,71	18,81						
11,97	19,90	9,76	18,81						
12,02	19,90	9,81	18,81						
12,07	19,90	9,86	18,79						
12,12	19,89	9,91	18,79						
12,17	19,89	9,96	18,79						
12,22	19,89	10,01	18,79						
12,27	19,89	10,06	18,79						
12,32	19,89	10,11	18,79						
12,37	19,89	10,16	18,79						
12,42	19,89	10,21	18,79						
12,47	19,89	10,26	18,78						
12,52	19,89	10,31	18,78						
12,57	19,89	10,36	18,78						
12,63	19,89	10,41	18,78						
12,68	19,89	10,46	18,77						
12,73	19,89	10,53	18,77						
12,78	19,89	10,58	18,77						
12,83	19,89	10,63	18,76						
12,88	19,89	10,68	18,77						
12,95	19,89	10,73	18,77						
13,00	19,89	10,78	18,76						
13,05	19,88	10,83	18,76						
13,10	19,88	10,88	18,76						
13,15	19,88	10,95	18,76						
13,20	19,88	11,00	18,75						
13,25	19,88	11,05	18,76						
13,32	19,89	11,10	18,76						
13,37	19,88	11,15	18,75						
13,42	19,88	11,20	18,75						
13,47	19,88	11,25	18,75						
13,52	19,88	11,30	18,75						
13,57	19,88	11,35	18,74						
13,62	19,88	11,40	18,74						
13,67	19,88	11,45	18,74						
13,72	19,88	11,50	18,74						
13,77	19,88	11,55	18,74						
13,82	19,88	11,60	18,74						
13,87	19,88	11,65	18,74						
13,92	19,87	11,70	18,74						
13,97	19,87	11,75	18,74						
14,02	19,88	11,80	18,74						
14,07	19,88	11,85	18,73						
14,13	19,88	11,90	18,73						
14,18	19,87	11,95	18,73						
14,23	19,87	12,00	18,73						
14,28	19,87	12,05	18,73						
14,33	19,87	12,10	18,72						
14,38	19,87	12,15	18,71						
14,43	19,87	12,21	18,72						
14,48	19,87	12,26	18,71						
14,53	19,87	12,31	18,71						
14,58	19,87	12,43	18,71						
14,63	19,87	12,48	18,71						

14,68	19,87	12,53	18,71						
14,75	19,87	12,58	18,71						
14,80	19,87	12,98	18,69						
14,85	19,87	13,03	18,69						
14,90	19,87	13,36	18,68						
14,95	19,87	13,41	18,68						
15,02	19,87	13,53	18,68						
15,07	19,87	13,58	18,67						
15,12	19,86	13,63	18,68						
15,17	19,86	13,68	18,68						
15,22	19,86	13,73	18,67						
15,27	19,86	13,78	18,67						
15,32	19,86	13,83	18,67						
15,37	19,86	13,90	18,67						
15,42	19,86	13,95	18,67						
15,47	19,86	14,00	18,67						
15,52	19,86	14,05	18,66						
15,57	19,86	14,10	18,66						
pH₂ bei 640 rpm ab t = 14,15									
14,15	18,66	15,16	18,64	16,16	18,61	17,18	18,60	18,20	18,58
14,20	18,66	15,21	18,63	16,21	18,61	17,23	18,60	18,25	18,58
14,25	18,66	15,26	18,63	16,26	18,61	17,28	18,59	18,30	18,58
14,30	18,66	15,31	18,63	16,31	18,61	17,33	18,59	18,35	18,58
14,35	18,66	15,36	18,63	16,36	18,61	17,38	18,60	18,40	18,58
14,40	18,66	15,41	18,63	16,41	18,61	17,43	18,59	18,45	18,58
14,45	18,66	15,46	18,63	16,46	18,61	17,48	18,59	18,50	18,58
14,50	18,66	15,51	18,63	16,51	18,61	17,53	18,59	18,55	18,58
14,55	18,66	15,56	18,63	16,56	18,61	17,58	18,59	18,60	18,58
14,60	18,66	15,61	18,63	16,61	18,61	17,63	18,59	18,65	18,58
14,65	18,66	15,66	18,63	16,68	18,61	17,68	18,59	18,70	18,57
14,71	18,65	15,71	18,62	16,73	18,60	17,73	18,59	18,75	18,58
14,76	18,65	15,76	18,62	16,78	18,61	17,78	18,59	18,80	18,58
14,81	18,65	15,81	18,62	16,83	18,60	17,83	18,59	18,85	18,58
14,86	18,65	15,86	18,62	16,88	18,60	17,88	18,59	18,90	18,58
14,91	18,64	15,91	18,62	16,93	18,60	17,95	18,59	18,95	18,58
14,96	18,64	15,96	18,62	16,98	18,60	18,00	18,59	19,00	18,57
15,01	18,64	16,01	18,62	17,03	18,60	18,05	18,59	19,05	18,57
15,06	18,64	16,06	18,62	17,08	18,60	18,10	18,58	19,10	18,57
15,11	18,63	16,11	18,62	17,13	18,60	18,15	18,58	19,15	18,58

7.7.1.6. Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
310 rpm (PC5)						
0	121,2	200,1	206,1	0	0	0
30	134,2	209,0	217,4	14,5	13,0	5,2
700 rpm (PC4)						
0	120,9	196,1	201,5	0	0	0
30	137,7	200,7	208,0	21,4	20,4	9,8
1070 rpm (PC3)						
0	127,1	205,2	211,3	0	0	0
30	98,5	119,0	125,3	43,4	41,3	24,3
1480 rpm (PC2)						

0	111,1	171,3	176,1	0	0	0
30	132,8	161,3	169,4	41,0	39,3	20,4
1860 rpm (PC1)						
0	136,3	214,3	220,9	0	0	0
30	124,7	153,3	160,8	43,1	40,9	21,1

* $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{Citral}]_0 = 0,25 \text{ M}$, $t_R = 30 \text{ min}$.

7.7.1.7. Löslichkeit von Wasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln als $f(p_{\text{H}_2}, T)$

Druck [bar]	Temperatur [°C]	Löslichkeit [mol L ⁻¹]	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Löslichkeit [mol L ⁻¹]
Wasser					
1	0	9,6E-4	2,67	23	0,0019
1	5	9,1E-4	4	19,5	0,003
1	10	8,7E-4	4	23	0,0029
1	15	8,4E-4	5,33	19,5	0,004
1	20	8,1E-4	5,33	23	0,0038
1	25	7,9E-4	6,67	19,5	0,0049
1	30	7,6E-4	6,67	23	0,0047
1	35	7,5E-4	8	19,5	0,0058
1	40	7,4E-4	8	23	0,0056
1	45	7,3E-4	9,33	19,5	0,0066
1	50	7,3E-4	9,33	23	0,0064
1	60	7,3E-4	10,93	23	0,0072
1	70	7,3E-4	11	19,5	0,0075
1	80	7,4E-4	25,3	0	0,0241
1	90	7,4E-4	25,3	50	0,0185
1	100	7,5E-4	25,3	100	0,0219
1,2	19,5	9E-4	50,6	0	0,048
1,47	23	0,0011	50,6	50	0,0368
2,67	19,5	0,002	50,6	100	0,0428
n-Hexan					
12,4	71	0,08064	19,2	25	0,10276
12,9	71	0,08218	26,1	25	0,1407
16,5	71	0,10445	37,9	25	0,20283
23	71	0,1513	42,9	25	0,22326
26,7	71	0,17357	60	25	0,31588
33,6	71	0,21965	80,7	25	0,41987
33,6	71	0,22195	83,1	25	0,43162
41,1	71	0,27034	91,9	25	0,46979
46,9	71	0,31334	0,54	50	0
49,3	71	0,32256	13,8	50	0,08256
70,7	71	0,47002	20	50	0,11766
87	71	0,55834	52,8	50	0,32118
13,8	104,3	0,0937	59,2	50	0,34982
39,3	104,3	0,30259	74,4	50	0,4386
54,6	104,3	0,42547	82,6	50	0,48499
62,4	104,3	0,4823	88,2	50	0,51894
68,4	104,3	0,52224	2,56	100	0
77,1	104,3	0,58598	20,5	100	0,14661
93,1	104,3	0,70042	20,8	100	0,14692
106,5	104,3	0,79642	25,2	100	0,18432

0,2	25	0	40,3	100	0,30705
15,3	25	0,08264	66,2	100	0,50028
16,2	25	0,08717	81,8	100	0,62223
			98,1	100	0,721
Toluol					
0,038	25	0	22,3	50	0,07761
8,74	25	0,02549	39,4	50	0,1355
14	25	0,04105	48,5	50	0,17126
18,3	25	0,05371	64	50	0,21822
42,7	25	0,12421	91,5	50	0,31222
50,2	25	0,14586	98,8	50	0,33885
55,3	25	0,15893	0,742	100	0
70,1	25	0,20119	9,81	100	0,04276
76	25	0,2185	21,9	100	0,09946
96,3	25	0,28164	23,6	100	0,10709
101,2	25	0,28512	57	100	0,25859
0,123	50	0	91,1	100	0,41253
10,2	50	0,03504	94,7	100	0,42241
19,2	50	0,06815	97,9	100	0,44321

7.7.1.8. Löslichkeitsverteilung von Prenal in binären Lösungsmittel / Katalysatorphase – Gemischen

• Prenal / n-Hexan / Katalysatorlösung (Vert_VII)

Temperatur [°C]	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenal}	c _{Prenal,org} [mol L ⁻¹]	c _{Prenal,aq} [mol L ⁻¹]	$K_N = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$
Referenz	155,8	464,0	0,82	0	
30	153,3	286,5	0,51	0,30	1,69
35	136,5	262,3	0,53	0,29	1,82
40	141,5	280,6	0,54	0,27	1,99
45	133,7	270,2	0,55	0,26	2,11
50	116,2	239,8	0,57	0,25	2,26

• Prenal / Toluol / Katalysatorlösung (Vert_VIII)

Temperatur [°C]	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenal}	c _{Prenal,org} [mol L ⁻¹]	c _{Prenal,aq} [mol L ⁻¹]	$K_N = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$
Referenz	160,6	513,1	0,82	0	
30	162,5	464,3	0,73	0,086	8,48
35	156,0	448,4	0,73	0,081	8,97
40	155,4	447,2	0,73	0,081	9,11
45	153,8	443,1	0,74	0,080	9,19
50	152,8	440,5	0,74	0,079	9,28

• Prenol / n-Hexan / Katalysatorlösung (Vert_II)

Temperatur [°C]	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenol}	c _{Prenol,org} [mol L ⁻¹]	c _{Prenol,aq} [mol L ⁻¹]	$K_N = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$
Referenz	131,8	435,2	0,867	0	
26,9	118,7	198,1	0,44	0,43	1,02
34,6	113,6	202,3	0,47	0,40	1,17
39,5	107,6	198,2	0,48	0,38	1,26
44,2	106,0	200,4	0,50	0,37	1,339
49,3	98,8	192,1	0,51	0,36	1,43

• Prenol / Toluol / Katalysatorlösung (Vert_V)

Temperatur [°C]	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenol}	c _{Prenol,org} [mol L ⁻¹]	c _{Prenol,aq} [mol L ⁻¹]	$K_N = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$
Referenz	157,1	551,8	0,87	0,00	
30	144,3	372,8	0,64	0,23	2,78
35	136,2	361,6	0,66	0,21	3,10
40	143,6	386,7	0,66	0,20	3,29
45	138,4	377,9	0,67	0,19	3,50
50	139,3	382,8	0,68	0,19	3,60

• Prenol / Essigsäureethylester / Katalysatorlösung (Vert_IV)

Temperatur [°C]	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenol}	c _{Prenol,org} [mol L ⁻¹]	c _{Prenol,aq} [mol L ⁻¹]	$K_N = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$
Referenz	160,6	552,5	0,87	0,00	
30	149,1	450,0	0,76	0,11	7,15
35	142,4	432,9	0,77	0,10	7,59
40	140,6	430,5	0,77	0,10	8,11
45	138,7	425,3	0,77	0,09	8,20
50	130,0	399,8	0,78	0,09	8,46

• Prenol / n-Hexan / Katalysatorlösung / Na₂SO₄ (Vert_VI)

Na ₂ SO ₄ [Ma %]	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenol}	c _{Prenol,org} [mol L ⁻¹]	c _{Prenol,aq} [mol L ⁻¹]	$K_N = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$
Referenz	147,6	499,3	0,87	0,00	
0	143,9	229,2	0,41	0,46	0,89
5	132,8	278,3	0,54	0,33	1,63
10	125,2	308,8	0,63	0,23	2,69
15	120,3	326,6	0,70	0,17	4,06
20	126,7	366,0	0,74	0,13	5,85

• Prenol / n-Hexan / Katalysatorlösung / CaCl₂ (Vert_III)

Na ₂ SO ₄ [Ma %]	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenol}	c _{Prenol,org} [mol L ⁻¹]	c _{Prenol,aq} [mol L ⁻¹]	$K_N = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$
Referenz	144,4	431,8	0,87	0,00	
0	140,0	191,5	0,40	0,47	0,84
5	130,8	205,2	0,45	0,41	1,10
10	130,3	229,3	0,51	0,36	1,43
15	126,9	242,0	0,55	0,31	1,76
20	129,6	264,4	0,59	0,28	2,15

7.7.1.9. Kinetische Untersuchungen – Prenal-Hydrierung

• Prenal-Konzentration*

Zeit [min]	c _{Prenol} = 0,25 M V102	Zeit [min]	c _{Prenol} = 0,5 M V100	Zeit [min]	c _{Prenol} = 1,0 M V83**
0,17		0	6	0	3
1,17	-13	0,98	8	1	25
2,18	37	1,98	27	2	-92
3,17	81	2,98	54	3	-70
4,17	126	3,98	82	4	-44

5,17	161	4,98	114	5	-10
6,17	196	5,98	150	6,02	24
7,17	231	6,98	188	7	62
8,17	263	7,98	228	8	104
9,17	291	8,98	261	9	149
10,17	310	9,98	302	10	192
11,17	314	10,98	347	11	238
12,18	313	11,98	394	12	281
13,17	315	12,98	444	13	328
14,17	316	13,98	494	14	408
15,17	316	14,98	541	15	443
16,17	315	15,98	591	16	479
17,17	314	18	639	17	516
18,17	314	19	682	18	555
19,17	312	20	721	19	593
20,17	312	21	757	20	633
21,17	312	22	790	21	670
22,17	312	23	818	22	708
		24	841	23	745
		25	863	24	781
		26	876	26,02	807
		27,01	881	27,02	836
		29,03	884	28,02	869
		30,03	884	29,02	901
		31,03	882	30,02	933
		32,03	883	31,02	965
		33,03	881	32,02	997
		34,03	882	33,02	1030
		35,03	882	34,02	1060
				35,02	1093
				36,02	1125
				37,02	1157
				38,02	1189
				39,02	1219
				40,04	1253
				41,02	1284
				42,02	1320
				43,02	1357
				44,02	1381
				45,02	1409
				46,02	1436
				47,02	1463
				48,02	1496
				49,02	1529
				50,02	1549
				51,02	1570
				52,02	1593
				53,02	1623
				54,02	1648
				55,02	1665
				56,02	1682
				57,02	1699
				58,02	1721
				59,02	1742
				60,04	1755
				61,02	1767
				62,02	1780
				63,04	1789
				64,02	1801

				65,02	1811
				66,02	1816
				67,02	1821
				68,02	1823
				69,02	1825
				70,02	1826
				71,02	1826
				72,02	1826
				73,02	1828
				74,02	1827
				75,02	1829
				76,02	1828
				77,02	1829
				78,04	1828
				79,04	1830
				80,04	1831
				81,04	1832
				83,04	1835
				84,04	1837
				85,04	1836
				86,04	1838
				87,04	1838
				88,04	1839
				89,04	1837
				90,04	1840
				91,04	1836
				92,04	1840
				93,04	1841

* $p = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$, LM : n -Hexan.

** $[TPPTS] = 0,18 \text{ M}$

• Ru-Konzentration*

Zeit [min]	$c_{Ru} = 0,25 \text{ M}$ V103	Zeit [min]	$c_{Ru} = 0,5 \text{ M}$ V100	Zeit [min]	$c_{Ru} = 1,0 \text{ M}$ V104
0	0	0	6	0	3
1	-8	0,98	8	1	67
2	-10	1,98	27	2	136
3	-7	2,98	54	3	202
4	-5	3,98	82	4	274
5	-1	4,98	114	5	349
6	5	5,98	150	6	428
7	10	6,98	188	7	506
8	17	7,98	228	8	581
9	24	8,98	261	9	649
10	35	9,98	302	10	716
11	46	10,98	347	11	774
12	58	11,98	394	12	826
14,01	85	12,98	444	13	867
15,01	101	13,98	494	14	897
16,01	116	14,98	541	15	913
17,01	134	15,98	591	17,02	872
18,01	153	18	639	18,02	870
19,01	173	19	682	19,02	867
20,01	189	20	721	20,02	865
22,03	200	21	757	21,02	861
23,03	221	22	790	22,02	861
24,03	242	23	818	23,02	861

25,03	264	24	841	24,02	862
26,03	287	25	863	25,04	861
27,03	310	26	876	26,02	861
28,03	334	27,01	881	27,02	860
29,03	357	29,03	884	28,04	859
30,03	380	30,03	884	29,04	858
31,05	403	31,03	882	30,04	857
33,06	424	32,03	883	32,05	857
34,05	446	33,03	881	33,05	857
35,06	468	34,03	882	34,05	859
36,06	493	35,03	882		
37,06	514				
38,06	533				
39,06	549				
40,06	569				
42,08	574				
43,08	594				
44,08	613				
45,1	631				
46,1	645				
47,08	658				
48,1	671				
49,1	685				
50,1	699				
51,1	713				
52,1	728				
53,1	741				
55,11	762				
56,11	770				
57,11	775				
58,11	781				
59,11	789				
60,11	794				
61,11	799				
62,11	806				
63,11	809				
64,11	811				
66,13	813				
67,13	812				
68,13	813				
69,13	815				
70,13	814				
71,13	814				
72,13	816				
73,13	815				
74,13	816				
75,15	815				
77,15	814				
78,16	814				
79,16	815				
80,16	815				
81,16	815				
82,16	815				
83,16	817				
84,16	816				
85,16	816				
86,16	816				
88,18	816				
89,18	815				

90,18	817				
91,18	817				
92,18	816				
93,18	816				
94,18	815				
95,18	815				
96,18	814				
97,18	815				
98,18	815				
99,18	815				
100,18	815				
101,18	815				

* $p = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Prenal] = 0,5 \text{ M}$, $[P] : [Ru] = 10$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$ LM: *n*-Hexan.

• **Wasserstoff-Partialdruck***

Zeit [min]	$p_{H_2} = 10 \text{ bar}$ V88	Zeit [min]	$p_{H_2} = 20 \text{ bar}$ V83	Zeit [min]	$p_{H_2} = 40 \text{ bar}$ V87
0	0	0	3	0	0
0,12	2	1	25	0,12	3
1,1	4	2	-92	1,13	12
2,1	7	3	-70	2,12	29
3,1	9	4	-44	4,13	84
4,1	12	5	-10	5,13	112
5,1	16	6,02	24	6,13	152
6,1	20	7	62	7,13	233
7,1	23	8	104	8,13	316
8,1	27	9	149	9,13	402
9,1	31	10	192	10,13	555
10,1	35	11	238	11,13	495
11,12	39	12	281	12,13	542
12,1	63	13	328	13,13	591
13,1	109	14	408	14,13	637
14,1	149	15	443	15,13	672
15,1	157	16	479	16,13	710
16,1	163	17	516	17,13	746
17,1	168	18	555	19,15	775
18,1	172	19	593	20,15	813
19,1	176	20	633	21,17	847
20,12	179	21	670	22,17	880
21,1	183	22	708	23,17	914
22,1	187	23	745	24,17	950
23,1	190	24	781	26,18	978
24,1	193	26,02	807	27,18	1020
25,1	197	27,02	836	28,18	1063
26,1	200	28,02	869	29,18	1118
27,1	204	29,02	901	30,18	1147
28,1	144	30,02	933	31,18	1180
29,12	149	31,02	965	32,18	1212
30,1	153	32,02	997	33,18	1244
31,1	158	33,02	1030	34,18	1277
32,1	163	34,02	1060	35,2	1308
33,1	167	35,02	1093	37,22	1328
34,1	173	36,02	1125	38,22	1369
35,1	177	37,02	1157	39,22	1402
36,1	182	38,02	1189	40,22	1431
37,1	187	39,02	1219	41,22	1459
38,1	192	40,04	1253	42,22	1496
39,1	196	41,02	1284	43,22	1528

40,1	201	42,02	1320	44,22	1552
41,1	206	43,02	1357	45,22	1576
42,1	210	44,02	1381	46,22	1601
43,1	215	45,02	1409	47,22	1632
44,1	238	46,02	1436	48,22	1660
45,1	263	47,02	1463	49,22	1691
46,1	287	48,02	1496	50,22	1708
47,1	311	49,02	1529	51,22	1725
48,1	336	50,02	1549	52,22	1740
49,1	341	51,02	1570	53,22	1765
50,1	345	52,02	1593	54,22	1787
51,1	350	53,02	1623	55,22	1810
52,1	376	54,02	1648	56,22	1825
53,1	405	55,02	1665	57,22	1830
54,12	435	56,02	1682	58,23	1836
55,1	465	57,02	1699	59,23	1850
56,1	470	58,02	1721	60,22	1859
57,12	475	59,02	1742	61,22	1864
58,1	480	60,04	1755	62,22	1870
59,1	505	61,02	1767	63,22	1874
60,1	533	62,02	1780	64,22	1875
61,1	561	63,04	1789	65,22	1877
62,1	590	64,02	1801	66,22	1879
63,1	595	65,02	1811	67,22	1880
64,1	599	66,02	1816	68,22	1882
65,1	604	67,02	1821	69,22	1883
66,1	629	68,02	1823	71,23	1884
67,1	657	69,02	1825	72,23	1886
68,1	685	70,02	1826	73,23	1887
69,1	714	71,02	1826	74,23	1888
70,12	719	72,02	1826	75,23	1888
71,1	723	73,02	1828	76,23	1888
72,1	728	74,02	1827	77,23	1885
73,1	753	75,02	1829	78,23	1885
74,12	781	76,02	1828	79,23	1884
75,1	809	77,02	1829	80,23	1885
76,1	838	78,04	1828	81,23	1885
77,1	842	79,04	1830	82,23	1887
78,1	847	80,04	1831	83,23	1889
79,1	851	81,04	1832	84,23	1890
80,1	875	83,04	1835	85,23	1891
81,1	901	84,04	1837		
82,1	927	85,04	1836		
83,1	954	86,04	1838		
84,1	959	87,04	1838		
85,12	964	88,04	1839		
86,1	967	89,04	1837		
87,1	989	90,04	1840		
88,1	1011	91,04	1836		
89,1	1034	92,04	1840		
90,1	1056	93,04	1841		
Wasserstoff-Verbrauch bei $p_{H_2} = 10$ bar ab $t = 91,1$ min					
91,1	1078	131,12	1467	173,17	1516
92,12	1082	132,12	1469	174,17	1517
93,1	1086	133,13	1471	175,15	1517
94,1	1090	136,15	1473	176,15	1518
95,1	1109	137,15	1474	178,17	1518
96,1	1129	138,15	1475	179,17	1519
97,1	1148	139,17	1479	180,18	1520

98,1	1168	140,15	1483	184,25	1520
99,1	1188	141,15	1488	185,25	1520
100,1	1192	142,15	1492	186,25	1521
101,1	1196	143,15	1497	187,25	1521
102,1	1199	144,15	1498	188,25	1522
103,1	1216	145,15	1498	189,25	1523
104,1	1232	146,17	1499	190,25	1523
105,1	1248	147,15	1500	191,27	1524
106,1	1265	148,15	1500	192,27	1525
107,1	1282	149,17	1501	193,28	1525
108,1	1285	150,15	1502	194,28	1526
109,1	1288	151,15	1502	195,3	1526
110,1	1291	152,17	1503	196,28	1527
111,12	1294	153,15	1504	197,28	1528
112,1	1311	154,17	1504	198,28	1528
113,1	1328	155,15	1505	199,28	1529
114,1	1344	156,15	1505	200,28	1530
115,12	1361	157,15	1506	201,28	1530
116,1	1378	158,15	1507	202,28	1530
117,1	1381	159,15	1507	203,28	1531
118,1	1383	160,17	1508	204,28	1532
119,1	1386	161,15	1509	205,28	1532
120,12	1389	162,15	1509		
121,1	1391	163,15	1510		
122,1	1403	164,15	1511		
123,1	1414	165,15	1511		
124,1	1425	166,15	1512		
125,1	1437	167,15	1513		
126,1	1449	168,15	1513		
127,12	1460	169,15	1514		
128,1	1462	170,15	1515		
129,1	1463	171,15	1515		
130,1	1466	172,15	1515		

* $T = 50^{\circ}\text{C}$, $[Prenal] = 1,0\text{ M}$, $[Ru] = 0,005\text{ M}$, $[TPPTS] = 0,18\text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75\text{ mL}$, LM: *n*-Hexan.

• **Reaktionstemperatur***

Zeit [min]	T = 30°C V98	Zeit [min]	T = 50°C V83**	Zeit [min]	T = 70°C V99
0	0	0	3	0	0
0,1	3	1	25	1,02	43
1,1	-5	2	-92	2	118
2,1	5	3	-70	3	207
3,1	15	4	-44	4	302
4,1	17	5	-10	5	392
5,1	11	6,02	24	6	482
6,1	7	7	62	7	574
7,1	4	8	104	8,02	665
8,1	7	9	149	9	756
9,1	21	10	192	10,02	841
10,1	24	11	238	11	928
11,12	19	12	281	13,02	1046
12,12	14	13	328	14,02	1122
13,12	12	14	408	15,02	1195
14,12	10	15	443	16,02	1267
15,12	9	16	479	17,02	1334
16,12	9	17	516	18,02	1398
17,12	8	18	555	19,02	1461

18,12	10	19	593	20,04	1519
19,12	12	20	633	21,05	1574
20,12	14	21	670	22,04	1626
21,12	17	22	708	24,05	1678
22,12	21	23	745	25,05	1720
24,14	30	24	781	26,07	1761
25,14	35	26,02	807	27,05	1798
26,14	39	27,02	836	28,05	1829
27,14	45	28,02	869	29,05	1855
28,14	51	29,02	901	30,05	1871
29,14	56	30,02	933	31,05	1877
30,14	62	31,02	965	32,05	1878
31,14	67	32,02	997	33,05	1875
32,14	73	33,02	1030	35,07	1824
33,14	79	34,02	1060	36,07	1820
34,14	86	35,02	1093	37,07	1815
35,14	91	36,02	1125	38,07	1810
36,14	96	37,02	1157	39,07	1806
37,14	103	38,02	1189	40,07	1801
38,14	110	39,02	1219	41,07	1797
39,14	117	40,04	1253	42,07	1793
40,14	123	41,02	1284	43,07	1794
41,15	128	42,02	1320	44,07	1797
42,14	135	43,02	1357	45,07	1799
43,14	141	44,02	1381	46,07	1800
44,15	147	45,02	1409	47,07	1803
45,15	152	46,02	1436	48,07	1805
46,15	160	47,02	1463	50,09	1810
47,15	165	48,02	1496	51,09	1810
48,15	171	49,02	1529	52,09	1811
49,15	177	50,02	1549	53,09	1813
50,15	183	51,02	1570	54,09	1815
51,15	188	52,02	1593		
52,15	195	53,02	1623		
53,15	200	54,02	1648		
54,15	207	55,02	1665		
55,15	213	56,02	1682		
56,15	220	57,02	1699		
57,15	226	58,02	1721		
58,15	233	59,02	1742		
59,15	239	60,04	1755		
60,15	244	61,02	1767		
61,15	250	62,02	1780		
62,15	256	63,04	1789		
63,15	260	64,02	1801		
64,15	266	65,02	1811		
65,15	273	66,02	1816		
66,15	279	67,02	1821		
67,15	287	68,02	1823		
68,15	295	69,02	1825		
69,15	302	70,02	1826		
70,15	310	71,02	1826		
71,15	318	72,02	1826		
73,17	317	73,02	1828		
74,17	324	74,02	1827		
75,17	329	75,02	1829		
76,19	335	76,02	1828		
77,19	341	77,02	1829		
78,19	349	78,04	1828		

79,19	357	79,04	1830		
80,17	365	80,04	1831		
81,17	373	81,04	1832		
82,17	381	83,04	1835		
83,17	387	84,04	1837		
84,17	395	85,04	1836		
85,17	401	86,04	1838		
86,17	408	87,04	1838		
87,19	415	88,04	1839		
88,17	422	89,04	1837		
89,17	430	90,04	1840		
90,17	437	91,04	1836		
91,17	445	92,04	1840		
92,17	455	93,04	1841		
Wasserstoff-Verbrauch bei T = 30°C ab t = 93,17 min					
93,17	464	157,3	955	219,35	1405
94,17	473	158,3	963	220,35	1412
95,17	482	159,29	971	221,35	1419
96,17	490	160,29	980	222,35	1428
97,17	497	161,29	990	223,35	1435
98,17	505	162,29	999	224,35	1441
99,17	512	163,29	1010	225,35	1445
100,17	519	164,29	1019	226,35	1451
103,22	514	165,29	1027	227,35	1456
104,22	523	166,29	1033	228,35	1460
105,2	533	167,29	1041	230,37	1473
106,22	542	168,29	1047	231,39	1481
107,22	553	169,29	1056	232,37	1487
108,22	561	170,29	1065	233,37	1494
109,22	570	171,29	1074	234,37	1501
110,22	577	172,29	1084	235,37	1507
111,22	585	173,29	1093	236,37	1514
112,22	592	174,29	1103	237,39	1519
113,24	599	175,29	1110	238,39	1524
114,24	608	176,29	1118	239,39	1529
115,24	615	177,29	1126	241,4	1527
116,22	624	178,29	1133	242,4	1532
118,24	644	179,29	1141	243,4	1537
119,24	652	180,29	1148	244,4	1543
120,24	662	181,29	1156	245,4	1549
121,24	671	182,29	1165	246,4	1555
122,24	677	183,29	1174	248,42	1567
123,24	684	184,29	1184	249,42	1574
125,27	680	185,29	1193	250,42	1579
126,27	690	186,29	1202	251,42	1584
127,27	700	187,29	1208	252,42	1588
128,27	710	189,32	1209	253,42	1592
129,27	720	190,3	1215	254,44	1598
130,27	729	191,3	1223	255,44	1601
131,27	738	192,3	1230	256,44	1605
132,27	745	193,32	1239	257,44	1610
133,27	753	194,3	1247	258,42	1613
134,27	761	195,3	1256	259,42	1618
135,27	768	196,3	1265	260,42	1623
136,27	777	197,3	1274	261,42	1627
137,27	784	198,3	1281	262,42	1633
138,27	793	199,3	1288	263,42	1638
139,27	803	200,3	1294	264,42	1642
140,27	813	201,3	1301	265,42	1647

141,27	823	202,3	1308	266,42	1652
142,27	832	204,32	1307	267,42	1656
143,27	840	205,34	1315	268,42	1660
144,27	848	206,34	1323	269,42	1664
145,27	856	207,34	1333	270,42	1667
146,27	863	208,34	1341	271,42	1671
147,27	871	209,32	1349	272,42	1674
148,27	879	210,34	1357	273,42	1677
149,27	888	211,34	1363	274,42	1681
151,29	907	212,34	1371	275,44	1684
152,29	916	213,34	1376	276,42	1687
153,29	925	215,35	1377	277,42	1691
154,29	932	216,35	1385	278,42	1696
155,3	940	217,35	1390	279,42	1699
156,29	947	218,35	1398	280,42	1702

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $[Prenal] = 1,0 \text{ M}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$,

LM: *n*-Hexan.

** $[TPPTS] = 0,18 \text{ M}$.

• Variation des organischen LM*

Zeit [min]	n-Hexan V100	Zeit [min]	Essigsäureethylester V105	Zeit [min]	Toluol V106
0	6	0	0	0	6
0,98	8	0,1	15	1	0
1,98	27	1,12	29	2	5
2,98	54	2,1	45	3	14
3,98	82	3,1	59	4,02	25
4,98	114	4,1	74	5	36
5,98	150	5,12	85	6,02	51
6,98	188	6,1	93	7,02	66
7,98	228	7,1	101	8,02	80
8,98	261	8,1	108	9	97
9,98	302	9,1	119	10	106
10,98	347	10,1	127	11	119
11,98	394	11,1	139	12	131
12,98	444	12,1	155	13	146
13,98	494	13,1	174	14	166
14,98	541	14,1	192	15	187
15,98	591	15,1	237	16	202
18	639	16,1	242	17	218
19	682	18,12	229	18	237
20	721	19,12	255	19	257
21	757	20,12	281	20	276
22	790	21,12	309	21,02	296
23	818	22,12	329	22,02	322
24	841	23,12	353	23,02	349
25	863	24,12	378	24	367
26	876	25,12	405	25	389
27,01	881	26,12	439	26,02	409
29,03	884	27,12	469	27,02	433
30,03	884	28,12	494	28,02	457
31,03	882	29,12	519	29,02	487
32,03	883	31,15	525	30,02	516
33,03	881	32,15	558	31,02	535
34,03	882	33,14	588	32,02	557
35,03	882	34,15	607	33,02	581
		35,15	628	35,04	592
		36,15	650	36,04	621

		37,15	676	37,04	649
		38,15	700	38,04	668
		39,15	715	39,04	688
		40,15	731	40,04	708
		41,15	745	41,04	727
		42,15	759	42,04	752
		44,17	789	43,04	775
		45,17	800	44,04	790
		46,19	811	46,05	791
		47,19	814	47,05	809
		48,19	816	48,05	825
		49,19	818	49,07	838
		50,19	819	50,09	844
		51,19	821	51,09	849
		52,19	823	52,09	852
		53,19	823	53,09	854
		54,19	824	54,09	857
		55,2	827	55,09	860
		56,2	827	56,09	861
		57,2	827	57,09	863
		58,22	828	58,09	864
		59,24	827	59,09	865
		60,24	828	60,09	865
		61,24	827	61,09	866
		62,24	828	62,09	866
		63,24	828	63,09	865
		64,24	827	64,09	867
		65,24	829	65,09	867
		66,24	828	66,09	867
		67,24	828	68,1	867
		69,25	825	69,1	867
		70,25	827	70,1	869
		71,25	827	71,1	869
		72,25	827	72,1	869
		73,25	828	73,1	869
		74,25	827	74,1	869
		75,25	828	75,1	870
		76,25	829	76,1	871
		77,25	828		
		78,25	828		
		80,27	827		
		81,27	827		
		82,27	826		
		83,27	829		
		84,27	826		
		85,27	825		
		86,27	826		
		87,27	825		
		88,27	827		
		89,29	826		

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Prenal] = 0,5 \text{ M}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$.

• **Salzeffekt***

Zeit [min]	Ohne Na_2SO_4 V100	Zeit [min]	Mit Na_2SO_4 (20 Ma%) V107		
0	6	0	3	89,07	380
0,98	8	1	5	90,08	384

1,98	27	3,02	11	91,08	389
2,98	54	4,03	17	92,08	394
3,98	82	5,03	21	93,1	399
4,98	114	6,03	25	94,08	405
5,98	150	7,02	29	95,1	409
6,98	188	8,02	33	96,1	414
7,98	228	9,02	37	97,1	419
8,98	261	10,02	42	98,1	424
9,98	302	11,02	47	99,1	429
10,98	347	12,02	51	100,1	431
11,98	394	13,02	55	101,1	434
12,98	444	14,02	60	102,1	438
13,98	494	15,02	64	103,1	441
14,98	541	16,02	68	104,1	444
15,98	591	17,03	72	105,1	446
18	639	18,02	79	106,1	452
19	682	19,02	83	107,1	457
20	721	20,02	88	108,1	463
21	757	21,02	93	109,1	468
22	790	22,02	98	110,1	470
23	818	23,02	103	111,1	477
24	841	24,02	108	112,1	482
25	863	25,03	113	113,1	488
26	876	26,02	117	114,1	492
27,01	881	27,02	122	116,13	488
29,03	884	28,03	128	117,13	491
30,03	884	29,03	134	118,13	495
31,03	882	30,02	135	119,13	498
32,03	883	31,02	140	120,13	502
33,03	881	32,02	145	121,13	504
34,03	882	33,02	151	122,13	511
35,03	882	34,02	155	123,13	516
		35,02	159	124,13	521
		36,02	166	125,13	526
		37,02	170	126,13	530
		38,02	175	127,13	536
		39,02	178	128,13	540
		40,02	184	129,13	545
		41,02	189	130,13	550
		42,02	194	131,13	551
		43,02	199	132,13	555
		44,02	204	133,13	556
		45,02	207	134,13	561
		46,02	213	135,13	563
		47,02	217	136,13	565
		48,02	221	137,13	568
		49,02	224	138,13	573
		50,02	229	139,13	577
		51,02	233	140,13	582
		52,02	235	141,13	587
		53,02	240	142,13	592
		54,02	242	143,13	596
		55,02	245	144,13	600
		56,02	250	146,15	608
		57,02	254	147,15	612
		58,03	259	148,15	617
		59,02	264	149,15	619
		60,02	269	150,17	622
		61,02	273	151,15	625

	62,02	279	152,17	629
	63,02	283	153,17	630
	64,02	288	154,15	634
	65,02	293	155,17	636
	66,02	298	156,15	640
	67,02	304	157,15	645
	68,03	306	158,15	649
	69,03	307	159,15	653
	70,03	310	160,15	658
	71,03	314	161,15	663
	72,03	317	162,15	666
	73,03	321	163,15	670
	74,03	325	165,17	677
	75,03	330	166,17	682
	76,03	336	167,17	686
	77,03	341	168,17	689
	78,03	346	169,17	691
	79,03	351	170,17	693
	80,03	355	171,17	695
	81,03	362	172,17	698
	83,07	372	173,17	700
	84,05	373	174,17	703
	85,05	376	176,18	710
	86,05	379	177,18	713
	88,07	376	178,18	718

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Prenal] = 0,5 \text{ M}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$, LM: *n*-Hexan.

• Recycling-Versuche*

Zeit [min]	Recycling 1 V108	Zeit [min]	Recycling 2 V110	Zeit [min]	Recycling 3 V112	Zeit [min]	Recycling 4 V113
0	0	0	0	0	1	0	1
0,11	3	0,1	2	0,99	-21	1	-15
1,1	-6	1,1	0	1,99	-23	2	-21
2,1	-3	2,1	8	2,99	-22	3	-20
3,1	6	3,1	21	3,99	-16	4	-18
4,1	18	4,1	37	4,99	-13	5	-15
5,11	36	5,1	55	5,99	-8	6	-12
6,11	53	6,1	75	6,99	1	8,03	6
7,11	74	7,1	93	7,99	11	9,01	13
8,1	96	8,1	114	8,99	20	10,01	22
10,11	149	9,1	136	10	28	11,01	29
11,11	178	10,1	157	11	41	12,01	40
12,11	208	12,12	201	12	53	13,01	48
13,11	239	13,12	216	13	66	14,01	57
14,11	263	14,12	233	14	77	15,01	67
15,11	290	15,12	250	15	90	16,01	76
16,11	319	16,12	269	16,02	102	17,03	85
17,11	352	17,12	293	17,02	116	19,03	102
18,11	385	18,12	316	18,02	129	20,03	110
19,11	420	19,12	338	19	141	21,03	118
20,11	452	20,12	355	20,02	154	22,03	128
21,11	487	21,12	371	21	167	23,03	135
22,11	521	23,14	374	23,02	193	24,05	143
23,11	555	24,14	395	24,02	206	25,03	153
24,11	588	25,14	417	25,02	220	26,03	162
25,11	620	26,14	437	26,02	233	27,03	170
26,11	655	27,14	450	27,02	245	28,03	180

27,11	689	28,14	466	28,02	260	29,03	189
28,11	714	29,14	481	30,04	286	30,03	196
29,11	740	30,15	497	31,04	296	31,03	205
30,11	766	31,15	518	32,04	306	32,03	214
31,11	791	32,15	537	33,04	315	34,05	233
32,11	817	33,14	556	34,04	327	35,05	243
33,11	842	34,14	569	35,04	338	36,06	252
34,11	860	35,14	584	36,04	349	37,06	272
35,11	876	36,14	597	37,04	361	38,06	276
36,11	892	37,14	612	38,04	376	39,06	281
37,11	904	38,14	629	39,04	391	40,06	287
38,13	913	39,14	646	40,04	400	41,05	296
40,15	920	40,14	663	41,04	409	42,05	306
41,13	922	41,14	675	42,04	420	43,05	316
42,15	922	42,14	687	43,04	432	44,05	325
43,15	922	43,14	698	44,04	443	45,05	335
44,15	924	44,14	709	45,04	456	46,05	344
45,15	926	45,14	721	46,04	470	47,05	352
46,15	925	46,14	736	47,04	482	48,05	358
47,15	927	47,14	750	48,04	495	49,05	365
48,15	926	48,14	764	49,04	505	50,05	372
49,15	925	49,14	776	50,04	513	51,05	379
51,16	926	50,14	785	51,04	522	52,05	387
52,16	925	51,14	792	52,04	532	53,05	394
53,16	927	52,14	800	53,04	543	54,05	402
54,16	926	53,14	806	54,04	556	55,05	411
55,16	927	54,14	813	55,04	568	56,05	421
56,16	926	55,14	823	56,04	579	57,05	430
57,16	927	56,14	831	57,05	586	58,05	439
58,18	928	57,14	839	58,04	595	59,05	445
		58,14	845	59,04	603	60,05	452
		59,14	852	60,04	611	61,05	457
		61,15	859	61,04	620	62,05	465
		62,15	862	62,04	627	63,05	470
		63,17	861	63,04	636	64,06	480
		64,17	862	64,04	648	65,06	487
		65,17	862	65,04	657	66,06	497
		66,17	860	66,04	666	68,08	513
		67,17	861	68,05	684	69,08	519
		68,17	860	69,05	689	70,08	524
		69,17	860	70,05	695	71,08	531
		70,17	861	71,05	701	72,08	536
		71,17	861	72,05	705	73,08	542
		72,17	863	73,05	713	74,08	550
		73,17	864	74,05	720	75,08	556
		74,17	864	75,07	728	76,08	566
		75,17	864	76,05	735	77,08	573
		76,17	864	77,05	742	79,1	588
		77,17	864	78,05	749	80,1	594
		78,19	864	79,05	755	81,1	600
		79,19	864	80,05	759	82,1	605
		80,19	866	81,05	763	83,1	611
		81,19	866	83,07	760	84,1	616
		82,17	867	84,07	763	85,1	621
				85,07	767	86,1	627
				86,07	770	87,1	634
				87,07	776	88,11	641
				88,07	779	89,1	648
				89,07	783	90,1	655

				90,07	786	91,1	662
				91,07	788	92,1	668
				94,1	795	94,11	681
				95,1	796	95,13	686
				96,1	798	96,13	689
				97,1	798	97,13	693
				98,1	799	98,11	698
				99,1	800	99,11	704
				100,1	801	100,11	709
				101,1	801	101,11	717
				102,1	803	102,11	723
				103,1	803	103,11	728
				105,12	803	104,11	735
				106,12	805	105,11	740
				107,12	805	106,11	744
				108,12	806	107,11	747
				109,12	806	108,11	752
				110,12	806	109,11	756
				111,12	806	110,11	758
				112,12	806	111,11	762
				113,12	806	112,11	767
				114,12	807	113,11	773
				115,12	807	114,11	777
				116,12	807	115,11	783
				117,12	807	116,11	789
				118,12	807	117,11	792
				119,12	807	118,11	798
				120,12	809	119,11	802
				121,12	808	120,11	806
				122,12	810	121,13	808
				123,12	808	122,13	811
				124,12	808	123,13	813
				125,12	806	124,13	817
				126,12	806	125,11	820
				127,12	805	126,11	823
				128,12	805	127,11	827
				129,12	805	128,11	830
				130,12	805	129,11	834
				131,14	805	130,11	839
				132,12	806	131,11	842
				133,12	806	132,11	846
				134,12	806	133,11	850
				135,14	806	134,11	853
				136,14	806	135,11	858
				137,14	806	136,11	861
				139,15	807	137,11	864
				140,15	807	138,11	867
				141,15	807	139,11	869
				142,15	808	140,11	871
				143,15	808	141,11	872
				144,15	806	142,13	873
				145,15	807	143,13	874
				146,15	808	144,13	874
				147,15	809	145,13	877
				148,15	808	146,13	879
				150,17	808	147,13	883
				151,17	808	148,13	884
				152,17	809	149,13	885
				153,17	809	150,13	888

				154,17	809	151,13	890
				155,17	809	152,13	892
				156,17	810	153,13	895
				157,17	809	154,13	896
				158,17	809	155,13	897
				159,17	810	156,13	898

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Prenal}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$, LM: *n*-Hexan.

7.7.1.10. Kinetische Untersuchungen – Citral-Hydrierung

• Recycling-Versuche*

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	c _{Citral} [mol L ⁻¹]
Recycling 1						
0	999,3	1053,6	1139,3	0	0	0,5000
30	981,0	671,3	746,9	399,2	377,9	0,3294
60	1071,4	318,2	379,2	889,5	875,9	0,1483
90	1123,2	105,0	144,3	1189,6	1197,9	0,0506
120	908,8	16,7	36,1	1036,8	1051,7	0,0132
150	973,2	6,0	27,5	1108,4	1126,6	0,0078
Recycling 2						
0	999,3	1053,6	1139,3	0	0	0,5000
30	1256,3	281,4	341,2	1162,8	1155,0	0,1129
60	1106,6	36,1	59,3	1251,7	1266,5	0,0196
90	976,4	4,5	19,7	1129,6	1149,2	0,0056
120	1070,3	2,5	20,2	1251,2	1273,8	0,0048
150	951,6	0,0	19,1	1103,3	1121,2	0,0046
Recycling 3						
0	999,3	1053,6	1139,3	0	0	0,5000
30	1205,5	190,8	239,4	1190,3	1187,9	0,0813
60	1042,0	20,9	39,3	1187,4	1206,1	0,0132
90	1018,9	4,2	20,4	1186,4	1208,2	0,0055
120	1007,8	2,3	20,2	1173,6	1193,3	0,0051
150	1163,2	2,7	26,1	1353,3	1375,6	0,0056
Recycling 4						
0	999,3	1053,6	1139,3	0	0	0,5000
30	1107,4	190,5	235,8	1085,9	1078,0	0,0877
60	1019,8	29,4	50,9	1167,4	1180,8	0,0179
90	967,8	1,9	19,0	1131,0	1145,5	0,0049
120	991,5	0,0	15,3	1145,7	1163,0	0,0035
150	919,5	0,0	21,0	1068,9	1078,9	0,0052

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Citral}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$, LM: *n*-Hexan.

• Citral-Konzentration*

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	c _{Citral} [mol L ⁻¹]
[Citral] = 0,5 M (CK2)						
0	1251,8	1140,3	1182,0	0,0	0,0	0,5000
5	1064,1	865,1	904,3	110,3	104,8	0,4482
10	1046,2	763,2	809,4	196,8	186,7	0,4052
15	1200,8	761,5	812,6	348,8	332,6	0,3533
20	1193,2	648,1	698,2	459,0	440,1	0,3041
30	1189,2	429,1	478,1	693,6	674,6	0,2056

40	1419,9	335,2	383,9	975,8	956,9	0,1365
55	1209,3	130,0	158,1	1044,3	1038,4	0,0642
75	1179,6	39,1	52,5	1112,9	1122,2	0,0209
105	1123,2	6,9	11,1	1092,0	1107,6	0,0043
135	1187,3	4,5	7,8	1153,6	1171,5	0,0028
180	1269,7	2,8	4,9	1229,8	1248,3	0,0016
[Citral] = 0,75 M (CK10)						
0	6961,7	6753,7	6952,9	0,0	0,0	0,7500
5	1041,9	886,1	927,2	81,0	76,5	0,6630
10	1634,9	1334,1	1396,8	163,6	152,7	0,4242
20	1849,2	1328,5	1404,9	387,5	363,7	0,3754
30	2077,1	1148,8	1234,3	654,4	621,4	0,2914
45	1858,7	752,4	827,6	912,1	875,0	0,2159
60	1819,7	359,2	417,1	1332,2	1304,9	0,1083
75	1720,4	188,4	230,9	1400,0	1385,3	0,0619
90	1494,9	95,9	122,5	1386,5	1384,4	0,0371
120	1715,5	18,6	28,3	1652,3	1668,6	0,0069
140	1539,1	13,3	21,3	1501,9	1518,0	0,0057
[Citral] = 1,0 M (CK7)						
0	2315,8	2143,8	2222,6	0,0	0,0	1,0000
5	2203,1	2003,6	2085,7	36,7	34,8	0,9844
10	2197,7	1966,6	2050,9	69,4	65,8	0,9695
20	2124,3	1802,9	1889,0	171,6	162,2	0,9218
30	2248,0	1757,5	1856,3	340,1	323,3	0,8526
45	2042,5	1372,4	1462,7	550,6	524,9	0,7362
60	2214,0	1229,8	1331,1	875,1	841,2	0,6135
75	2569,7	1117,5	1229,9	1352,9	1312,0	0,4845
90	2348,2	681,6	769,7	1490,9	1457,6	0,3278
127	2308,3	175,5	219,1	1989,6	1991,3	0,0907
157	2494,4	35,8	51,6	2278,6	2305,7	0,0186
180	2470,7	10,3	17,8	2289,6	2329,5	0,0060
215	2249,5	9,8	15,5	2092,8	2128,1	0,0060

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$, LM: *n*-Hexan.

• Ruthenium-Konzentration*

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	c _{Citral} [mol L ⁻¹]
[Ru] = 0,005 M (CK2)						
0	1251,8	1140,3	1182,0	0,0	0,0	0,5000
5	1064,1	865,1	904,3	110,3	104,8	0,4482
10	1046,2	763,2	809,4	196,8	186,7	0,4052
15	1200,8	761,5	812,6	348,8	332,6	0,3533
20	1193,2	648,1	698,2	459,0	440,1	0,3041
30	1189,2	429,1	478,1	693,6	674,6	0,2056
40	1419,9	335,2	383,9	975,8	956,9	0,1365
55	1209,3	130,0	158,1	1044,3	1038,4	0,0642
75	1179,6	39,1	52,5	1112,9	1122,2	0,0209
105	1123,2	6,9	11,1	1092,0	1107,6	0,0043
135	1187,3	4,5	7,8	1153,6	1171,5	0,0028
180	1269,7	2,8	4,9	1229,8	1248,3	0,0016
[Ru] = 0,0025 M (CK3)						
0	1056,6	959,8	998,6	0,0	0,0	0,5000
10	1451,2	1254,0	1304,4	37,7	37,6	0,4756
20	1293,9	1132,8	1179,3	46,7	45,2	0,4821
30	1533,9	1128,4	1181,0	131,3	125,0	0,4062
45	1543,4	1045,3	1101,0	241,6	231,5	0,3751
60	1253,2	815,8	871,6	347,5	333,7	0,3632

90	1421,7	580,7	636,5	691,3	670,4	0,2310
120	1468,1	275,8	316,5	1023,6	1009,0	0,1088
150	1281,2	85,6	105,7	1157,0	1161,3	0,0403
180	1428,8	30,8	41,8	1330,4	1344,8	0,0137
[Ru] = 0,0075 M (CK4)						
0	1327,6	1235,6	1283,3	0,0	0,0	0,5000
5	1104,4	750,7	799,0	277,4	265,8	0,3698
10	1123,7	646,1	697,6	430,2	413,8	0,3151
15	1553,4	897,2	979,2	694,3	670,7	0,3183
20	1234,6	457,3	510,3	746,5	725,9	0,2065
25	1187,6	316,1	360,1	843,0	824,4	0,1501
30	1306,9	266,6	310,3	1012,7	997,6	0,1163
40	1098,3	115,1	141,2	969,4	965,5	0,0615
50	1578,4	75,0	97,0	1425,6	1428,2	0,0287
60	1157,1	28,1	39,4	1124,6	1133,6	0,0154
75	1160,9	9,7	15,3	1147,0	1161,9	0,0057
90	1113,4	4,8	7,9	1103,5	1120,0	0,0030
105	1180,0	3,1	5,6	1172,6	1190,5	0,0019
113	1137,0	2,1	4,5	1126,0	1143,6	0,0015
195	1297,1	5,3	8,2	1276,5	1296,5	0,0027

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Citral}] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{TPPTS}] : [\text{Ru}] = 10$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$, LM : $n\text{-Hexan}$.

• **Wasserstoff-Partialdruck***

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	c _{Citral} [mol L ⁻¹]
$p_{H_2} = 20 \text{ bar (CK2)}$						
0	1251,8	1140,3	1182,0	0,0	0,0	0,5000
5	1064,1	865,1	904,3	110,3	104,8	0,4482
10	1046,2	763,2	809,4	196,8	186,7	0,4052
15	1200,8	761,5	812,6	348,8	332,6	0,3533
20	1193,2	648,1	698,2	459,0	440,1	0,3041
30	1189,2	429,1	478,1	693,6	674,6	0,2056
40	1419,9	335,2	383,9	975,8	956,9	0,1365
55	1209,3	130,0	158,1	1044,3	1038,4	0,0642
75	1179,6	39,1	52,5	1112,9	1122,2	0,0209
105	1123,2	6,9	11,1	1092,0	1107,6	0,0043
135	1187,3	4,5	7,8	1153,6	1171,5	0,0028
180	1269,7	2,8	4,9	1229,8	1248,3	0,0016
$p_{H_2} = 10 \text{ bar (CK11)}$						
0	1073,8	1107,5	1161,9	0,0	0,0	0,5000
10	1016,7	822,6	878,0	244,1	226,3	0,3957
20	964,5	675,7	728,8	344,3	322,8	0,3445
30	975,6	548,4	603,2	498,9	473,5	0,2793
45	1027,4	392,1	442,2	730,5	704,2	0,1921
60	986,1	233,1	270,7	851,4	830,8	0,1209
75	989,9	110,6	137,1	994,0	985,8	0,0592
90	1036,0	48,0	64,1	1107,5	1108,2	0,0256
105	1022,0	18,3	26,9	1125,3	1133,7	0,0105
120	1001,1	7,2	11,9	1114,3	1124,4	0,0045
150	979,9	3,0	5,6	1091,9	1104,5	0,0021
190	1094,7	3,2	5,8	1221,0	1234,8	0,0019
$p_{H_2} = 5 \text{ bar (CK9)}$						
0	1109,8	967,2	1002,8	0,0	0,0	0,5000
10	1099,3	907,9	947,7	58,4	56,6	0,4755
20	1108,4	917,3	955,7	48,1	45,9	0,4760
30	1086,0	853,3	893,2	95,9	91,4	0,4530

45	1088,2	676,1	721,9	284,8	273,6	0,3619
60	1020,5	508,2	547,9	405,6	392,2	0,2915
90	1093,8	286,0	323,1	717,2	704,5	0,1568
120	1046,4	96,5	116,7	873,0	873,1	0,0574
135	1073,7	43,0	55,3	956,4	962,9	0,0258
180	1192,0	4,9	8,0	1103,1	1119,8	0,0030
210	1670,4	3,1	5,7	1438,9	1458,9	0,0015
263	1029,7	2,0	4,0	947,9	960,0	0,0016

* $T = 60^{\circ}\text{C}$, $[\text{Citral}] = 0,5\text{ M}$, $[\text{Ru}] = 0,005\text{ M}$, $[\text{TPPTS}] = 0,05\text{ M}$, $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 75\text{ mL}$, LM : $n\text{-Hexan}$.

• **Reaktionstemperatur***

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	c _{Citral} [mol L ⁻¹]
T = 60°C (CK2)						
0	1251,8	1140,3	1182,0	0,0	0,0	0,5000
5	1064,1	865,1	904,3	110,3	104,8	0,4482
10	1046,2	763,2	809,4	196,8	186,7	0,4052
15	1200,8	761,5	812,6	348,8	332,6	0,3533
20	1193,2	648,1	698,2	459,0	440,1	0,3041
30	1189,2	429,1	478,1	693,6	674,6	0,2056
40	1419,9	335,2	383,9	975,8	956,9	0,1365
55	1209,3	130,0	158,1	1044,3	1038,4	0,0642
75	1179,6	39,1	52,5	1112,9	1122,2	0,0209
105	1123,2	6,9	11,1	1092,0	1107,6	0,0043
135	1187,3	4,5	7,8	1153,6	1171,5	0,0028
180	1269,7	2,8	4,9	1229,8	1248,3	0,0016
T = 50°C (CK15)						
0	653,0	602,6	618,4	0,0	0,0	0,5000
10	615,4	534,7	552,9	33,6	31,6	0,4727
20	620,3	513,8	533,7	58,4	54,3	0,4516
30	599,6	459,0	481,0	95,8	89,2	0,4192
45	609,3	402,9	425,9	162,9	151,7	0,3638
60	670,0	375,5	402,3	250,8	234,8	0,3104
75	645,2	296,5	322,8	309,5	292,0	0,2567
90	651,6	240,8	266,9	373,3	354,7	0,2084
120	704,4	157,9	182,5	517,5	498,8	0,1292
150	619,5	74,3	90,2	521,9	508,2	0,0710
180	633,8	32,4	41,1	581,2	571,5	0,0310
220	630,7	28,1	35,6	580,3	570,8	0,0270
T = 70°C (CK13)						
0	552,6	477,8	491,6	0,0	0,0	0,5000
5	670,5	494,2	514,5	87,4	83,3	0,4288
10	619,0	409,6	429,6	127,6	119,4	0,3864
15	626,2	338,3	359,2	209,0	197,1	0,3174
20	649,5	271,8	293,0	300,6	286,3	0,2479
30	631,1	126,4	143,8	437,1	423,5	0,1220
45	761,1	33,7	43,2	658,2	648,1	0,0288
60	650,7	4,1	3,2	588,0	582,7	0,0032
75	486,3	2,2	2,2	440,0	435,4	0,0026
T = 80°C (CK14)						
0	661,7	618,4	634,2	0,0	0,0	0,5000
5	628,0	503,7	523,7	82,5	77,8	0,4322
10	625,1	425,5	446,2	165,4	155,8	0,3683
20	675,7	252,1	273,7	398,5	382,6	0,2055
30	652,5	51,1	62,9	589,0	578,4	0,0461
40	622,1	7,7	6,6	603,3	596,0	0,0061
50	666,7	3,4	3,4	655,9	648,3	0,0027

60	581,3	2,1	2,1	571,9	565,4	0,0019
----	-------	-----	-----	-------	-------	--------

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $[Citral] = 0,5 \text{ M}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$, $V_{aq} = V_{org} = 75 \text{ mL}$,
LM: *n*-Hexan.

7.7.2. Kreislauf-Reaktor

7.7.2.1. Verweilzeitmessungen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

• Verweilzeit-Summenkurven mit verschiedenen Mischern*

Zeit [min]	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	Zeit [min]	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}
Leerrohr (A(c₀) = 658,4 / 682,8) (Loop_SF1)					
1	0	0	39	213,2	222,6
5	15,0	15,6	43	232,4	242,4
9	38,7	40,3	60	293,0	305,3
13	64,2	66,8	70	344,0	358,0
17	89,5	93,6	79	370,4	385,6
21	115,3	120,1	94	407,1	424,1
23	128,4	133,7	101	424,3	442,0
27	153,7	159,9	110	447,6	465,4
31	171,1	177,8	118	460,4	479,0
34	189,4	197,6			
Siebplatte (A(c₀) = 0 / 0) (Loop_SF2)					
7	452,3	469,7	61	241,9	251,4
13	419,2	435,8	71	210,0	218,7
18	398,3	414,2	80	190,6	198,3
27	356,2	370,1	91	167,7	174,5
34	326,1	338,7	99	154,6	160,8
38	310,8	323,1	112	133,2	138,8
46	288,6	300,1	120	125,1	130,0
53	264,3	274,6			
Doppelbeil (A(c₀) = 657,9 / 685,4) (Loop_SF3)					
5	13,3	15,1	62	339,1	357,0
10	55,4	60,0	103	454,3	476,8
19	119,1	126,6	116	487,5	511,0
24	156,2	165,5	128	508,1	532,5
29	181,6	192,4	145	540,4	565,7
32	204,8	216,3	162	563,6	590,0
42	254,7	269,0	182	581,3	607,5
50	295,1	311,1	201	592,4	619,2

* $p = 1 \text{ bar}$, $T = RT$, $V_{aq} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{org} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{H_2} = 0 \text{ mL min}^{-1}$,
 $V_{Feed} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

• Vergleich der Summenkurven mit und ohne Wasserstoff-Durchfluss

Zeit [min]	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	Zeit [min]	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}
Doppelbeil (A(c₀) = 657,9 / 685,4) / ohne Wasserstoff-Durchfluss (Loop_SF3)*					
5	13,3	15,1	62	339,1	357,0
10	55,4	60,0	103	454,3	476,8
19	119,1	126,6	116	487,5	511,0
24	156,2	165,5	128	508,1	532,5
29	181,6	192,4	145	540,4	565,7
32	204,8	216,3	162	563,6	590,0
42	254,7	269,0	182	581,3	607,5

50	295,1	311,1	201	592,4	619,2
Doppelbeil ($A(c_0) = 1170,4 / 1218,2$) / mit Wasserstoff-Durchfluss (Loop_SF4)**					
0	8,8	10,0	45	479,0	499,0
3	8,0	9,1	55	558,1	581,6
6	44,1	45,9	70	650,8	679,1
10	116,7	122,0	85	754,9	783,8
14	158,7	165,2	100	759,4	787,5
18	219,9	229,7	115	790,4	827,5
22	262,5	273,8	130	874,1	912,8
29	343,9	358,1	160	874,6	911,4
35	393,2	409,9	190	933,5	972,1

* $p = 1 \text{ bar}$, $T = RT$, $V_{aq} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{org} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{H_2} = 0 \text{ mL min}^{-1}$,

$V_{Feed} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

** $p_{H_2} = 5 \text{ bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $V_{aq} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{org} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{H_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$,

$V_{Feed} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

7.7.2.3. Desaktivierungs-Verhalten bei Hydrierungs- und Hydroformylierungsreaktionen

• Citral-Hydrierung / Loop43*

Zeit [min]	A_{Dodecan} (Int. Standard)	$A_{\text{cis-Citral}}$	$A_{\text{trans-Citral}}$	A_{Nerol}	A_{Geraniol}	Umsatz [%]
0	208,5	419,2	435,4	0	0	0
99	11510	13848	15999	0	0	36,7
138	6956	7805	6496	0	0	49,8
147	10564	11897	10936	2517	1684	47,3
157	14028	15248	14784	3661	2920	47,8
166	10080	11565	10775	2877	2169	45,9
175	13858	15085	14554	3699	3263	47,8
185	14461	15957	15719	4120	3448	46,6
194	12098	12345	12409	3187	2492	50,1
223	223	12241	12354	12834	3303	49,8
232	232	13352	13350	13419	4061	51,1
242	242	4996	5559	4854	1358	49,1
251	251	12283	12518	12153	2918	51,0
261	261	9742	10615	9254	2881	50,2

* $T = 70^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{aq} = 250 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{org} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{Feed} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$,

$V_{H_2} = 80 \text{ mL min}^{-1}$.

• Hydroformylierung von 1-Octen*

Zeit [min]	A_{Heptan} (Int. Standard)	$A_{1\text{-Octen}}$	$A_{\text{Octen-Isomere}}$	$A_{1\text{-Nonanal}}$	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0	4060	27486	0	0	0	0
30	4000	6533	13132	4475	76,2	17,1
90	5328	3686	13742	9428	86,6	31,7
150	6249	3310	10323	11187	88	37
180	5069	3137	10803	11773	88,6	38,7
210	4881	2863	11254	12885	89,6	41,9
240	4252	3557	9892	13645	87,1	45,6
270	7046	3268	7297	13956	88,1	46,1
300	6019	2936	8848	15756	89,3	51,3
330	5312	2659	8770	15930	90,3	51,3

360	4365	2490	9278	16305	90,9	52,2
420	5120	2599	7364	16983	90,5	54,6
450	4996	2757	8500	16075	90	52

* $T = 70^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10 / 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 1,0 \text{ mL min}^{-1}$,
 $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $[1\text{-Octen}] = 0,1 \text{ M}$, $[Rh] = 0,005 \text{ M}$, $[Rh]/[P] = 1/10$.

7.7.2.2. Einfluss der Mischergeometrie auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
Leerrohr (Loop 79)						
0	104,1	214,8	222,6	0	0	0
60	93,5	175,6	184,4	17,6	16,6	
120	96,7	173,3	181,8	25,4	23,5	
150	87,8	162,4	169,7	24,1	25,6	
180	94,5	171,3	178,6	24,8	23,8	
210	86,1	160,1	167,1	22,3	21,2	
Siebplatten (Loop 78)						
0	106,5	223,2	230,3	0	0	0
60	93,1	171,5	179,2	19,2	18,2	
90	94,0	170,1	178,2	23,3	20,9	
120	86,4	161,0	167,8	22,0	20,9	
150	93,5	170,8	178,5	23,1	22,0	
Doppelbeil (Loop 80)						
0	107,3	227,3	235,3	0	0	0
60	96,7	173,5	181,4	24,2	23,2	
120	107,5	172,8	182,4	40,8	38,9	
150	100,2	166,2	174,9	40,6	38,5	
180	98,6	163,7	172,2	40,2	38,3	
210	102,2	170,9	179,8	40,2	38,3	
Füllkörper (Loop 81)						
0	141,8	262,7	273,8	0	0	0
60	131,0	165,2	177,8	78,5	75,7	
120	116,9	130,5	140,6	93,1	90,2	
150	115,6	124,5	135,1	89,7	88,0	
180	125,25	136,9	148,0	97,1	95,1	
210	125,0	143,0	153,5	93,5	90,8	

* $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$,
 $V_{\text{H}_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$.

7.7.2.3. Untersuchungen zur Stofftransportgeschwindigkeit an der G/L-Phasengrenzfläche

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
V_{H₂} = 0 mL min⁻¹ (Loop 85)						
0	153,1	293,0	299,0	0	0	0
60	140,1	258,2	266,1	7,5	6,6	3,3
120	140,5	253,2	260,9	12,1	10,8	5,5

150	138,5	249,1	256,5	12,6	11,4	5,6
180	140,9	253,3	260,8	13,3	12,3	5,7
210	142,1	255,9	263,3	13,4	12,0	5,6
230	142,0	255,8	263,1	13,3	11,9	5,6
V_{H2} = 25 mL min⁻¹ (Loop 86)						
0	295,5	561,2	576,1	0	0	0
60	302,9	456,3	478,3	108,9	101,7	19,8
120	279,1	401,5	420,6	139,9	132,4	23,5
180	290,1	384,7	405,8	174,3	166,0	29,2
210	312,3	408,4	429,8	198,8	189,2	30,3
240	287,2	371,8	391,2	186,8	178,1	31,0
V_{H2} = 50 mL min⁻¹ (Loop 82)						
0	157,2	303,6	315,6	0	0	0
60	140,9	190,9	203,4	81,2	77,1	29,0
120	138,1	164,2	175,7	103,1	101,0	37,5
150	140,7	164,5	176,2	110,7	106,7	38,5
180	140,6	157,8	168,0	111,4	111,0	41,2
230	142,1	160,7	171,8	116,6	113,1	40,6
V_{H2} = 100 mL min⁻¹ (Loop 83)						
0	158,1	301,0	312,5	0	0	0
60	137,7	209,1	221,0	53,0	50,1	19,5
120	125,2	153,4	163,9	87,4	84,1	34,7
180	136,5	161,8	172,6	104,1	100,6	36,9
230	137,5	165,9	176,5	102,0	98,7	35,8
V_{H2} = 150 mL min⁻¹ (Loop 84)						
0	152,9	296,3	307,9	0	0	0
60	142,1	246,2	257,8	23,4	21,7	10,2
120	137,8	232,4	243,4	32,2	30,1	12,6
162	142,0	237,2	248,5	35,7	33,6	13,5
225	141,3	235,9	247,2	35,1	34,0	13,5
235	176,4	298,4	312,4	43,8	41,2	12,4

* $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{\text{aq}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{Feed}} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

7.7.2.4. Untersuchungen zum Stofftransport an der L/L-Phasengrenzfläche

- *Einfluss des Verhältnisses der wässrigen Phase zur organischen Phase auf die Reaktionsgeschwindigkeit**

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
V_{aq} : V_{org} = 240 mL min⁻¹ : 110 mL min⁻¹ (Loop 51)						
132	1754	2308	2135	4486		70,1
142	1599	1654	1702	5116		75,2
152	1528	2430	1905	4943		66,5
162	2222	2139	2106	8385		77,4
172	1584	1411	1263	4739		80,0
192	2258	1374	1200	4357		86,5
V_{aq} : V_{org} = 270 mL min⁻¹ : 80 mL min⁻¹ (Loop 52)						
0	117,0	190,2	194,7	0	0	0
120	170,7	57,4	64,6	224,0	218,1	78,3
V_{aq} : V_{org} = 300 mL min⁻¹ : 50 mL min⁻¹ (Loop 52)						
0	117,0	190,2	194,7	0	0	0
120	133,4	77,9	84,6	138,6	131,6	63,0

* $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $T = 60^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{aq}} = 240...300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{\text{org}} = 50...110 \text{ mL min}^{-1}$,

$$V_{H_2} = 200 \text{ mL min}^{-1}, V_{Feed} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}.$$

• **Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Katalysatorphasen-Volumenstroms***

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
V_{aq} = 250 mL min⁻¹ (Loop 87)						
0	275,0	513,6	529,4	0	0	0
60	229,0	299,3	316,5	134,1	125,7	29,1
120	258,1	267,5	286,4	221,8	211,5	43,4
150	255,1	257,8	276,1	228,2	218,2	44,8
180	250,4	248,5	266,3	227,9	219,0	45,8
230	250,8	257,1	274,3	221,4	213,0	44,1
V_{aq} = 300 mL min⁻¹ (Loop 83)						
0	158,1	301,0	312,5	0	0	0
60	137,7	209,1	221,0	53,0	50,1	19,5
120	125,2	153,4	163,9	87,4	84,1	34,7
180	136,5	161,8	172,6	104,1	100,6	36,9
230	137,5	165,9	176,5	102,0	98,7	35,8
V_{aq} = 350 mL min⁻¹ (Loop 88)						
0	276,2	522,7	536,1	0	0	0
60	250,5	347,3	365,3	126,7	119,5	25,8
120	244,5	294,4	312,0	173,7	165,2	35,3
180	283,4	331,4	351,1	215,6	206,5	37,2
240	230,1	272,8	288,3	170,9	163,8	36,4
V_{aq} = 400 mL min⁻¹ (Loop 89)						
0	275,5	523,9	536,2	0	0	0
60	248,7	276,2	293,7	196,9	187,4	40,4
120	236,8	208,5	224,3	249,0	240,1	52,5
180	254,2	219,2	234,5	274,2	265,8	53,6
230	238,7	219,7	234,0	248,2	240,8	50,6
V_{aq} = 450 mL min⁻¹ (Loop 90)						
0	270,0	514,0	525,5	0	0	0
60	252,1	356,7	375,1	120,0	116,6	24,6
120	236,0	274,6	295,4	171,8	161,3	37,3
180	247,8	278,0	294,6	200,2	192,4	40,0
210	251,9	283,2	300,7	203,6	196,2	39,8
240	247,8	285,1	300,6	195,7	188,4	38,6

* $T = 60^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{org} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{H_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{Feed} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$.

7.7.2.5. Kinetische Untersuchungen – Citral-Hydrierung

• **Kinetische Untersuchungen – Partialdruck von Wasserstoff**

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
p_{H₂} = 2,5 bar (Loop 95)*						
0	141,8	274,6	282,9	0	0	0
120	90,2	124,1	131,3	56,5	55,4	28,0
130	95,7	129,3	137,0	60,6	58,8	29,2
140	119,4	162,6	170,9	80,1	78,5	29,0
p_{H₂} = 5,0 bar (Loop 95)**						
0	141,8	274,6	282,9	0	0	0
95	63,7	68,9	73,5	59,4	57,9	43,1
100	99,4	107,3	113,9	96,6	95,5	43,4
110	117,9	124,8	132,5	113,5	111,0	44,5

p_{H₂} = 7,5 bar (Loop 94)***						
0	92,0	174,6	181,6	0	0	0
60	99,0	60,2	69,3	136,7	133,2	66,2
120	127,9	54,3	61,6	204,5	203,7	76,6
180	122,6	47,5	52,9	195,5	195,8	78,8
210	106,1	42,7	47,7	176,2	176,0	78,0
235	108,0	42,5	47,4	179,2	179,8	78,5
p_{H₂} = 10,0 bar (Loop 92)****						
0	300,5	537,6	580,8	0	0	0
60	271,1	126,7	143,5	353,5	346,9	73,2
120	282,4	92,3	105,6	411,3	406,4	81,2
180	282,5	94,9	105,6	428,9	425,5	80,9
210	286,0	96,3	106,9	438,5	435,8	80,9
230	285,5	92,2	106,7	442,3	443,3	81,3
p_{H₂} = 12,5 bar (Loop 93)*****						
0	215,7	399,6	418,1	0	0	0
60	145,4	72,9	84,6	208,2	205,4	71,4
120	99,0	36,1	41,4	161,8	161,9	79,3
180	42,3	14,8	17,3	69,4	69,4	80,0
210	80,7	29,9	33,7	136,6	136,6	79,2
235	72,3	26,8	30,7	123,3	122,9	79,0
p_{H₂} = 20 bar (Loop 50)*****						
0	369,0	664,2	680,6	0	0	0
117	5086	2397	2030	4867	5244	76,1
137	3263	1874	2265	4739	3404	65,2
147	4264	2676	2169	4794	1577	68,8
167	4575	2145	1989	5085	1841	75,2
177	6565	2076	1880	4174	2475	83,5
187	1941	1153	774	1996	1356	72,8
197	1618	710	460	1891	1380	80,2
207	5324	2490	2427	6489	5986	74,7

* $V_{aq} = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{org} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{Feed} = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 2,5...15 \text{ bar}$, $V_{H_2} = 25 \text{ mL min}^{-1}$.

** $p_{H_2} = 5 \text{ bar}$, $V_{H_2} = 50 \text{ mL min}^{-1}$.

*** $p_{H_2} = 7,5 \text{ bar}$, $V_{H_2} = 75 \text{ mL min}^{-1}$.

**** $p_{H_2} = 1,0 \text{ bar}$, $V_{H_2} = 100 \text{ mL min}^{-1}$.

***** $p_{H_2} = 12,5 \text{ bar}$, $V_{H_2} = 125 \text{ mL min}^{-1}$.

***** $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $V_{H_2} = 300 \text{ mL min}^{-1}$.

• Kinetische Untersuchungen – Konzentration von Citral*

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
[CA] = 0,1 M (Loop 98)						
0	173,6	73,3	87,5	0,0	0,0	0,0
120	145,3	48,5	54,6	52,8	50,1	23,4
150	163,8	50,6	57,3	64,9	61,8	28,9
180	148,0	38,3	43,8	65,0	62,2	40,1
210	149,4	34,2	39,1	69,5	67,2	47,0
240	145,9	30,2	34,4	70,8	69,1	52,2
[CA] = 0,25 M (Loop 83)						
0	158,1	301,0	312,5	0	0	0

60	137,7	209,1	221,0	53,0	50,1	19,5
120	125,2	153,4	163,9	87,4	84,1	34,7
180	136,5	161,8	172,6	104,1	100,6	36,9
230	137,5	165,9	176,5	102,0	98,7	35,8
[CA] = 0,5 M (Loop 99)						
0	865,2	596,4	611,7	0,0	0,0	0,0
120	839,8	377,6	400,8	229,2	218,1	33,6
150	906,6	379,7	403,8	254,9	244,0	38,1
180	869,1	357,4	379,0	251,6	241,0	39,3
210	795,9	326,2	346,0	230,5	221,0	39,5
240	757,2	313,6	332,8	229,2	220,1	38,9

* $[Ru] = 0,005\text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05\text{ M}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 5\text{ bar}$, $V_{aq} = 300\text{ mL min}^{-1}$,
 $V_{org} = 50\text{ mL min}^{-1}$, $V_{H_2} = 100\text{ mL min}^{-1}$, $V_{Feed} = 3,0\text{ mL min}^{-1}$.

• Kinetische Untersuchungen – Ruthenium-Konzentration*

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
[Ru] = 0,0025 M (Loop 113)						
0	286,7	509,6	536,6	0	0	0
60	295,1	429,5	457,6	70,0	67,1	17,6
120	288,4	408,32	436,7	98,2	94,5	19,7
150	286,3	405,8	433,8	102,2	98,1	19,6
180	277,8	395,3	423,4	101,4	97,5	19,2
210	291,2	416,7	446,1	103,3	99,2	18,8
240	300,9	437,5	468,8	102,1	98,4	17,5
[Ru] = 0,005 M (Loop 83)						
0	158,1	301,0	312,5	0	0	0
60	137,7	209,1	221,0	53,0	50,1	19,5
120	125,2	153,4	163,9	87,4	84,1	34,7
180	136,5	161,8	172,6	104,1	100,6	36,9
230	137,5	165,9	176,5	102,0	98,7	35,8
[Ru] = 0,01 M (Loop 100)						
0	374,1	267,5	276,7	0,0	0,0	0,0
120	383,4	91,2	100,9	194,6	189,4	65,6
150	352,8	77,5	85,6	186,5	182,4	68,2
180	366,2	76,5	84,5	200,3	195,9	69,8
210	437,1	90,5	99,8	238,1	233,4	70,1
240	387,6	81,9	89,9	210,6	206,2	69,5

* $[CA] = 0,25\text{ M}$, $[Ru]:[TPPTS] = 1:10$, $T = 60^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 5\text{ bar}$, $V_{aq} = 300\text{ mL min}^{-1}$,
 $V_{org} = 50\text{ mL min}^{-1}$, $V_{H_2} = 100\text{ mL min}^{-1}$, $V_{Feed} = 3,0\text{ mL min}^{-1}$.

7.7.3. Mikro-Kapillarreaktor

7.7.3.1. Volumenstrom – Wasserstoff

Messung	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenal}	A _{Prenol}	Umsatz** [%]
V_{H₂} = 0 mL min⁻¹ (Mikro14)				
1	28,0	73,7	0	0
2	63,7	121,8	1,0	1,8
3	88,5	169,2	1,1	1,3
V_{H₂} = 1,4 mL min⁻¹ (Mikro14)				
1	33,6	92,6	0	0
2	23,1	46,9	1,4	6,2
V_{H₂} = 2,8 mL min⁻¹ (Mikro14)				

1	33,6	92,6	0	0
2	98,7	183,5	6,0	6,3
3	64,5	124,8	3,9	6,2
V_{H₂} = 5,6 mLn min⁻¹ (Mikro14)				
1	33,6	92,6	0	0
2	34,0	71,3	2,1	6,4
3	55,8	105,6	2,7	5,1
V_{H₂} = 7,5 mLn min⁻¹ (Mikro14)				
1	28,0	73,7	0	0
2	23,6	50,3	1,4	6,6
3	66,8	118,6	3,0	4,9
4	32,4	67,5	1,6	5,4
V_{H₂} = 10,0 mLn min⁻¹ (Mikro14)				
1	33,6	92,6	0	0
2	45,7	88,8	2,3	5,3
3	34,7	71,1	1,7	5,1

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Prenal] = 0,5 \text{ M}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$,

$V_{aq} = 0,51 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{org} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$, LM: Toluol, $L_{Kapillare} = 3,0 \text{ m}$, $d_{i,Kapillare} = 1,00 \text{ mm}$.

**Bei der Berechnung des Umsatzes wurde auch die Menge des Prenols in der wässrigen Phase berücksichtigt.

7.7.3.2. Volumenstrom – Katalysatorphase

Messung	A _{Decan} (Int. Standard)	A _{Prenal}	A _{Prenol}	Umsatz** [%]
V_{aq} = 0,19 mL min⁻¹ (Mikro 13)				
1	130,6	323,4	0	0
2	44,2	103,1	1,3	3,4
3	65,0	140,2	1,5	2,6
4	120,7	267,0	2,9	2,8
V_{aq} = 0,38 mL min⁻¹ (Mikro 13)				
1	130,6	323,4	0	0
2	112,4	214,2	3,3	3,3
3	170,5	351,3	5,4	3,6
4	46,6	102,7	1,6	3,9
V_{aq} = 0,51 mL min⁻¹ (Mikro 13)				
1	130,6	323,4	0	0
2	68,2	132,7	2,9	4,9
3	67,9	138,1	2,6	4,4
4	78,7	154,4	2,8	4,2

* $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $[Prenal] = 0,5 \text{ M}$, $[Ru] = 0,005 \text{ M}$, $[TPPTS] = 0,05 \text{ M}$,

$V_{H_2} = 2,8 \text{ mLn min}^{-1}$, $V_{org} = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$, LM: Toluol, $L_{Kapillare} = 3,0 \text{ m}$, $d_{i,Kapillare} = 1,00 \text{ mm}$.

7.7.3.3. Kapillar-Innendurchmesser

Zeit [min]	A _{Tetradecan} (Int. Standard)	A _{cis-Citral}	A _{trans-Citral}	A _{Nerol}	A _{Geraniol}	Umsatz [%]
d_{i,Kapillare} = 0,5 mm, L = 12 m (Mikro 994)						
p_{H₂} = 10 bar, V_{H₂} = 1,4 mLn min⁻¹						
0	90,4	162,9	165,0	0	0	0
15	90,9	147,3	151,2	11,8	10,8	9,5
25	112,4	188,1	193,2	12,4	11,2	6,5

$p_{H_2} = 10 \text{ bar}, V_{H_2} = 2,8 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	90,4	162,9	165,0	0	0	0
10	149,5	245,9	252,7	14,3	12,7	8,1
15	97,7	164,3	168,1	9,5	8,3	6,2
$p_{H_2} = 10 \text{ bar}, V_{H_2} = 5,6 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	90,4	162,9	165,0	0	0	0
10	113,0	187,1	191,7	9,5	8,3	7,6
15	121,2	201,7	206,5	9,6	8,4	7,2
$p_{H_2} = 20 \text{ bar}, V_{H_2} = 1,4 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	90,4	162,9	165,0	0	0	0
10	106,0	174,3	178,4	11,2	9,9	8,2
15	110,5	177,6	182,2	10,6	9,4	10,2
$p_{H_2} = 20 \text{ bar}, V_{H_2} = 5,6 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	90,4	162,9	165,0	0	0	0
15	156,7	249,4	257,6	13,3	11,5	10,8
20	123,9	204,2	209,0	11,2	9,8	8,0
$d_{i,Kapillare} = 0,75 \text{ mm}, L = 6 \text{ m (Mikro 992 \& Mikro 996)}$						
$p_{H_2} = 10 \text{ bar}, V_{H_2} = 1,4 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	216,2	354,7	363,9	0	0	0
35	130,5	197,5	205,4	22,7	19,7	7,1
0	136,3	229,9	232,6	0	0	0
45	88,0	138,4	142,3	2,1	1,9	6,0
60	110,2	172,1	177,2	5,0	4,6	6,6
$p_{H_2} = 10 \text{ bar}, V_{H_2} = 2,8 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	216,2	354,7	363,9	0	0	0
10	128,9	197,0	204,3	18,9	16,4	6,3
15	112,8	174,2	180,4	16,4	14,1	5,4
$p_{H_2} = 20 \text{ bar}, V_{H_2} = 1,4 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	136,3	229,9	232,6	0	0	0
30	222,6	344,2	355,4	16,3	14,5	7,4
$p_{H_2} = 20 \text{ bar}, V_{H_2} = 2,8 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	136,3	229,9	232,6	0	0	0
30	140,3	221,0	227,5	12,4	10,8	5,8
$p_{H_2} = 20 \text{ bar}, V_{H_2} = 5,6 \text{ mLn min}^{-1}$						
0	136,3	229,9	232,6	0	0	0
15	261,8	405,9	418,0	22,5	19,9	7,3

$*V_{aq} = 0,42 \text{ mL min}^{-1}, V_{org} = 0,275 \text{ mL min}^{-1}, [\text{Citral}] = 0,25 \text{ M}, [\text{Ru}] = 0,005 \text{ M},$
 $[\text{TPPTS}] = 0,05 \text{ M}, \text{LM: } n\text{-Hexan}.$

7.8. Modellierung mit Presto Kinetics

7.8.1. Modellierung im Batch-Reaktor

7.8.1.1. Prenal-Hydrierung

Reaktionsschritt-Modul: ODE-System

```
Argumente      4
Prenal         value
H2            value
Ru            value
Prenal0       value
//
// Das war die Deklaration der Funktion:
// Zuordnung der Modellkomponenten
```

```
// zu den Argumenten dieser Funktion, auf die
// mit arg1, arg2, .. zugegriffen wird.
// (Übergabetyp value : Übergabe des direkten Wertes der Komponente.)
// Jetzt: Zuordnung zu lokalen Variablen (nicht zwingend):
Prenal = arg1
//H2 =      arg2
//Ru =      arg3

// Ggf. Auswertungen, Umrechnungen, Zugriff auf Modellgrößen...

k1 = getkp("k1")
k2 = getkp("k2")
kn = getkp("kn")
a = getkp("a")
b = getkp("b")
c = getkp("c")
H2 = getco("H2")
Ru = getco("Ru")
Prenal0 = getco("Prenal0")
// Berechnung der Ableitungen:
//
dPrenal = -k1*Prenal^a*H2^b*Ru^c/(1+k2*(Prenal0-Prenal)/(1+kn))
dH2 = 0
dRu = 0
dPrenal0 = 0
//
// Schluss: Zuweisung der Rückgabewerte:
//
result1 = dPrenal
result2 = dH2
result3 = dRu
result4 = dPrenal0
//
```

7.8.1.2. Citral-Hydrierung

Reaktionsschritt-Modul: ODE-System

```
Argumente 4
Citral     value
H2         value
Ru         value
Citral0    value
//
// Das war die Deklaration der Funktion:
// Zuordnung der Modellkomponenten
// zu den Argumenten dieser Funktion, auf die
// mit arg1, arg2, .. zugegriffen wird.
// (Übergabetyp value : Übergabe des direkten Wertes der Komponente.)
// Jetzt: Zuordnung zu lokalen Variablen (nicht zwingend):
Citral = arg1
//H2 =      arg2
//Ru =      arg3

// Ggf. Auswertungen, Umrechnungen, Zugriff auf Modellgrößen...

k1 = getkp("k1")
a = getkp("a")
b = getkp("b")
c = getkp("c")
H2 = getco("H2")
```



```
Ru = getco("Ru")
Citral0 = getco("Citral0")
// Berechnung der Ableitungen:
//
dCitral = -k1*Citral^a*H2^b*Ru^c
dH2 = 0
dRu = 0
dCitral0 = 0
//
// Schluss: Zuweisung der Rückgabewerte:
//
result1 = dCitral
result2 = dH2
result3 = dRu
result4 = dCitral0
//
```

7.8.2. Modellierung im Kreislauf-Reaktor

1. Phasenaustausch-Modul: Stofftransport von Citral an der L/L-Phasengrenzfläche

Argumente 1

```
CA_aq value
//
CA_aq = arg1
//
kLLa = getkp("kLLa")
CASol_aq = getkp("CASol_aq")
CA = getco ("CA")

dCA_aq = kLLa*(CASol_aq-CA_aq)

result1 = dCA_aq
```

2. Reaktionsschritt-Modul: ODE-System

Hydrierung von Citral zu Nerol/Geraniol in der Katalysatorphase

Argumente 1

```
CA_aq value
//
// Das war die Deklaration der Funktion:
// Zuordnung der Modellkomponenten
// zu den Argumenten dieser Funktion, auf die
// mit arg1, arg2, .. zugegriffen wird.
// (Übergabetyp value : Übergabe des direkten Wertes der Komponente.)
// Jetzt: Zuordnung zu lokalen Variablen (nicht zwingend):
CA_aq =      arg1

k_T = getkp("k_T")
Ru = getco("Ru")
CA = getco("CA")

// Ggf. Auswertungen, Umrechnungen, Zugriff auf Modellgrößen...
// Berechnung der Ableitungen:
//
dCA_aq = -k_T*Ru^1.13*CA^0.46
dRu = 0
//
// Schluss: Zuweisung der Rückgabewerte:
//
result1 = dCA_aq
//
```

8. Literatur

- ¹ S.C. Stinson, *Chem. Eng. News* 79(20) (2001) 45.
- ² W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3029.
- ³ W.S. Knowless, *Angew. Chem.* 114 (2002) 2096.
- ⁴ R. Noyori, *Angew. Chem.* 114 (2002) 2108.
- ⁵ a) T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3174.
b) M. Kitamura, M. Yoshimura, M. Tsukamoto, R. Noyori, *Enantiomer* 1 (1996) 281.
- ⁶ Manassen, in: *Catalysis in research* (Eds. F. Basolo, R.L. Burwell), Plenum, London 1973, 183.
- ⁷ H. Fuhrmann, T. Dwars, G. Oehme, *ChiuZ* 1 (2003) 40.
- ⁸ W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1588.
- ⁹ a) F. Joó, Ágnes Katho, *Hydrogenation*; in: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 429. b) T. Dwars, G. Oehme, *Adv. Synth. Catal.* 344 (3+4) (2002) 239.
- ¹⁰ J.-T. Lee, H. Alper, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 1854.
- ¹¹ V. V. Grushin, H. Alper, *Organometallics* 10 (1991) 831.
- ¹² E. Renaud, R. B. Russel, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* 419 (1991) 403.
- ¹³ a) V. M. Frolov, L. P. Shuikina, K. K. Turisbekova, G. N. Bondarenko, *Kinet. Catal.* 35 (1994) 800. b) E. G. Kliger, L. P. Shuikina, V. M. Frolov, *Kinet. Catal.* 37 (1996) 202.
- ¹⁴ W.-C. Chan, C.-P. Lau, L. Cheng, Y.-S. Leung, *J. Organomet. Chem.* 464 (1994) 103.
- ¹⁵ A. Andrillo, A. Bolivar, F. A. Lopez, D. E. Paez, *Inorg. Chim. Acta.* 238 (1995) 187.
- ¹⁶ M. Hernandez, P. Kalck, *J. Mol. Catal. A Chem.* 116 (1997) 131.
- ¹⁷ J. Heinen, M. S. Tupayachi, B. Drießen-Hölscher, *Catal. Today* 48 (1999) 273.
- ¹⁸ B. Drießen-Hölscher, J. Heinen, *J. Organomet. Chem.* 570 (1998) 141.
- ¹⁹ S. Steines, P. Wasserscheid, B. Drießen-Hölscher, *J. Prakt. Chem.* 342(4) (2000) 348.
- ²⁰ a) I. Toth, B. E. Hanson, M. E. Davis, *Catal. Lett.* 5 (1990) 183. b) I. Toth, B. E. Hanson, M. E. Davis, *Tetrahedron Asym.* 1 (1990) 913.

- ²¹ A. E. S. Gelpke, H. Kooijman, A. L. Spek, H. Hiemstra, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 2472.
- ²² P. A. Brown, P. Pollet, E. McKoon, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1254.
- ²³ C. Binachini, P. Barbaro, G. Scarpacci, *J. Organomet. Chem.* 621 (2001) 26.
- ²⁴ A. Köckritz, S. Bischoff, M. Kant, R. Siefken, *J. Mol. Catal. A Chem.* 174 (2001) 119.
- ²⁵ P. Gallezot, *Regioselective Hydrogenations*; in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Vol.5 (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 2209.
- ²⁶ R.A. Karakhanov, T.I. Odintsova, V.B. Yakovlev, A.P. Rodin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (1987) 219.
- ²⁷ P. Claus, *Topics in Catal.* 5 (1998) 51.
- ²⁸ P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1/2) (1998) 81.
- ²⁹ R. A. Sánchez-Delgado, M. Medina, F. López-Limares, A. Fuentes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 116 (1997) 167.
- ³⁰ Joó, Kovacs, Benyei, Katho, *Catal. Today* (1998) 441.
- ³¹ F. Joó, É. Papp, Á. Kathó, *Topics in Catal.* 5 (1998) 113.
- ³² Wright, Bjerrum, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 1262.
- ³³ A. Behr, *Technical Concepts*; in: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 219.
- ³⁴ W. Keim, in: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (Eds. M. Graziani, M. Giongo), Vol. 4, Plenum Press, New York, 1984, 131.
- ³⁵ D. Vogt, in: *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes* (Eds B. Cornils, W.A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996, 247.
- ³⁶ B. Cornils, E.G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* 502 (1995) 177.
- ³⁷ M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* 104 (1995) 17.
- ³⁸ T. Prinz, W. Keim, B. Driessen-Hölscher, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1835.
- ³⁹ J. Tsuji, M. Takahashi, *J. Mol. Catal.* 10 (1981) 107.
- ⁴⁰ B. Cornils, *Org. Proc. Res. Dev.* 2 (1998) 121.
- ⁴¹ B. Cornils, *Topics in Curr. Chem.* 206 (1999) 133.
- ⁴² J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature* 339 (1989) 454.

- ⁴³ J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *J. Catal.* 121 (1990) 327.
- ⁴⁴ a) J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* 129 (1991) 94. b) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *J. Catal.* 129 (1991) 100.
- ⁴⁵ E. Fache, C. Mercier, N. Pagnier; B. Despeyroux, P. Panster, *J. Mol. Catal.* 79 (1993) 117.
- ⁴⁶ U. J. Jáuregui-Haza, M. Dessoudeix, Ph. Kalck, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* 66 (2001) 297.
- ⁴⁷ C. Mennemann, Vertiefungsarbeit, Technische Chemie II, TU Darmstadt, 2003.
- ⁴⁸ I. T. Horváth, *Catal. Lett.* 6 (1990) 43.
- ⁴⁹ a) U. J. Jáuregui-Haza, E. Pardillo-Fontdevila, Ph. Kalck, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* 79-80 (2003) 409. b) M. Benaissa, U. J. Jáuregui-Haza, I. Nikov, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* 79-80 (2003) 419.
- ⁵⁰ K. T. Wan, M. E. Davis, *J. Catal.* 152 (1995) 25.
- ⁵¹ K. T. Wan, M. E. Davis, *J. Catal.* 148 (1994) 1.
- ⁵² I.T. Horváth, *Catalysis in Fluorous Phases*; in: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 646.
- ⁵³ a) I.T. Horváth, J. Rábai, *Science* 266 (1994) 72. b) Exxon Research and Engineering Co. (I.T. Horváth, J. Rábai), *US 5.463.082.* (1995).
- ⁵⁴ I.T. Horváth, G. Kiss, R.A. Cook, J.E. Bond, P.A. Stevens, J. Rábai, E.J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3133.
- ⁵⁵ P. Wasserscheid, M. Eichmann, *Catal. Today* 66 (2001) 309.
- ⁵⁶ C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12932.
- ⁵⁷ W. Leitner, *Nature* 423 (2003) 930.
- ⁵⁸ W. Leitner, A.M. Scurto, *Immobilization of Organometallic Catalysts using supercritical Fluids*; in: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 665.
- ⁵⁹ R.A. Brown, Pollet, E. McKoon, C.A. Eckert, C.L. Liotta, P.G. Gessop, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1254.
- ⁶⁰ W. Leitner, 3. BMBF Zwischenbericht zum ConNeCat Leuchtturmprojekt: *Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse*, RWTH Aachen, 2003.
- ⁶¹ B.M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, Y. Ikushima, *Chem. Commun.* (1999) 1277.

- ⁶² G.B. Jacobson, C.T. Lee, K.P. Johnston, W. Tumas, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11902.
- ⁶³ M. McCarthy, H. Stemmer, W. Leitner, *Green Chem.* 4 (2002) 501.
- ⁶⁴ W. Leitner, 4. BMBF Zwischenbericht zum ConNeCat Leuchtturmprojekt: *Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse*, RWTH Aachen, 2003.
- ⁶⁵ Y. Wang, J. Jiang, Q. Miao, X. Wu, Z. Jin, *Catal. Today* 74 (2002) 85.
- ⁶⁶ <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1294.htm>
- ⁶⁷ <http://chemfinder.cambridgesoft.com>
- ⁶⁸ a) K. Jähnisch, H. Löwe, V. Hessel, M. Baerns, *Angew. Chem.* 116 (2004) 410. b) O. Wörz, *ChiuZ* 34(1) (2003) 24. c) O. Wörz, K.P. Jäckel, T. Richter, A. Wolf, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1029.
- ⁶⁹ a) J. R. Burns, C. Ramshaw, *LabChip* 1 (2001) 10. b) G. Dummann, U. Quittmann, L. Gröschel, D. A. Agar, O. Wörz, K. Morgenschweis, *Catal. Today* 79-80 (2003) 433. c) J. R. Burns, C. Ramshaw, *Trans IChemE* 77/A (1999) 206. d) J. R. Burns, WO 01/64332 A1.
- ⁷⁰ a) Y. Önal, M. Lucas, P. Claus, *Chem.-Ing.-Techn.* 77(1-2) (2005) 101. b) Y. Önal, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Tech.* 28(9) (2005) 972. c) Y. Önal, M. Lucas, P. Claus, Deutsche Patentanmeldung, 2004, PCT-Anmeldung, 2005.
- ⁷¹ R.V. Chaudhari, A. Seayad, S. Jayasree, *Catal. Today* 66 (2001) 371.
- ⁷² Y. Önal, M. Baerns, P. Claus, *Fundamentals of Biphasic Reactions in Water*; in: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 201.
- ⁷³ F. Kapteijn, G.B. Marin, J.A. Moulijn, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 79 (1993) 251.
- ⁷⁴ K.R. Westerterp, W.P.M. van Swaji, A.A.C.M. Beenackers, *Chemical Reactor Design and Operation*, J. Wiley & Sons, New York-London, 1993.
- ⁷⁵ M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Thieme Verlag, 3. Auflage, Stuttgart, 1999.
- ⁷⁶ S. Schlüter, T. Schulzke, *CIT* 71 (1999) 364.
- ⁷⁷ H. Hikita, S. Asai, *Int. Chem. Eng.* 4 (1964) 332.
- ⁷⁸ R. Higbie, *Trans. AIChE* 31 (1935) 365.
- ⁷⁹ J.J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw Hill, New York, 1976.
- ⁸⁰ P.L. Mills, R.V. Chaudhari, *Catal. Today* 37 (1997) 367.

- ⁸¹ H. Yagi, F. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 14 (1975) 488.
- ⁸² L. Bern, M. Hell, N.H. Shoon, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 53 (1976) 463.
- ⁸³ P.H. Calderbank, M.B. Moo-Young, *Chem. Eng. Sci.* 16 (1961) 39.
- ⁸⁴ P.H. Calderbank, *Mixing Theory and Practise*, Academic Press, New York, 1967.
- ⁸⁵ S. Okufi, E.S. Perez de Ortiz, H. Sawistowski, *Can. J. Chem. Eng.* 68 (1990) 400.
- ⁸⁶ H. Hikita, S. Asai, H. Kikukawa, T. Zaike, O. Masahiko, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 20 (1981) 540.
- ⁸⁷ W.-Deckwer, A. Schumpe, *Chem. Eng. Sci.* 48(5) (1993) 889.
- ⁸⁸ S. S. Öztürk, A. Schumpe, W.-D. Deckwer, *AIChE* 33(9) (1987) 1473.
- ⁸⁹ R. Lau, W. Peng, L. G. Velazquez-Vargas, G. Q. Yang, L.-S. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1302.
- ⁹⁰ E. Alvarez, J. M. Correa, J. M. Navaza and C. Riverol, *Heat and Mass Transfer* 37 (2001) 343.
- ⁹¹ M. Bouaifi, G. Hebrard, D. Bastoul, M. Roustan, *Chem. Eng. Proc.* 40 (2001) 97.
- ⁹² A. Kumar, S. Hartland, *Trans IChemE* 77(A) (1999) 372.
- ⁹³ E. G. Kuntz, (a) *French Patent* (1975) 2314910, (b) *U.S. Patent* (1982) 31812.
- ⁹⁴ W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* 73 (1992) 191.
- ⁹⁵ A. Lekhal, R. V. Chaudhari, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* 48 (1999) 265
- ⁹⁶ R.M. Desphande, P. Purwanto, H. Delmas, R.V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3927.
- ⁹⁷ P. Purwanto, H. Delmas, *Catal. Today* 24 (1995) 135.
- ⁹⁸ Y. Zhang, Z.-S. Mao, J. Chen, *Catal. Today* 74 (2002) 23.
- ⁹⁹ J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass, *Organometallics* 10 (1991) 2126.
- ¹⁰⁰ R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glockner, W. Keim, *U.S. Patent* (1972) 3644563.
- ¹⁰¹ R. F. Mason, *U.S. Patent* (1973) 3737475.
- ¹⁰² V. Elango, K. G. Davenport, M. A. Murphy, G. N. Mott, E. G. Zey, B. L. Smith, G. L. Moss, *European Patent* (1990) 40089283.
- ¹⁰³ J. Heinen, M. S. Tupayachi, B. Drießen-Hölscher, *Catal. Today* 48 (1999) 273.

- ¹⁰⁴ I. Hablot, J. Jenck, G. Casamatta, H. Delmas, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 2689.
- ¹⁰⁵ R.M. Desphande, B.M. Bhanage, S.S. Divekar, S. Kanagasabapathy, R.V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2391.
- ¹⁰⁶ C. Yang, Z.-S. Mao, Y. Wang, J. Chen, *Catal. Today* 74 (2002) 111.
- ¹⁰⁷ S. Caravieilhès, C. de Bellefon, N. Tanchoux, *Catal. Today* 66 (2001) 145.
- ¹⁰⁸ R.V. Chaudhari, B.M. Bhanage, R.M. Desphande, H. Delmas, *Nature* 373 (1995) 501.
- ¹⁰⁹ O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today* 42 (1998) 373.
- ¹¹⁰ a) K.-D. Wiese, O. Möller, G. Protzmann, M. Trocha, *Catal. Today* 79-80 (2003) 97. b) G. Protzmann, K.-D. Wiese, W. Büschken, D. Röttger, Oxeno Olefinchemie GmbH, DE0019957528A1.
- ¹¹¹ H. Schulz, H. Wagner, *Angew. Chem.* 5 (1950) 105.
- ¹¹² S. Otto, J. B. F. N. Engberts, *Pure Appl. Chem.* 72/7 (2000) 1365.
- ¹¹³ C.-F. Huo, Y.-W. Li, M. Beller, H. Jiao, *Organometallics* 23 (2004) 2168.
- ¹¹⁴ Fontal, Anzelotti, Reyes, Bellandi, Suarez, *Catal. Lett.* 59 (1999) 187.
- ¹¹⁵ F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* 152 (1995) 217.
- ¹¹⁶ a) W. F. Tuley, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 47 (1925) 3061. b) D. Goupil, P. Fouilloux, R. Maurel, *React. Kinet. Catal. Lett.* 35 (1987) 185. c) D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir-Fendler, P. Gallezot, *Catal. Lett.* 3 (1989) 53. d) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.* 49 (1989) 223. e) A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot, *Faraday Disc.* 92 (1991) 69.
- ¹¹⁷ J. Háyeek, D. Y. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2030.
- ¹¹⁸ B. Jähne, G. Heinz, W. Dietrich, *J. Geophys. Res.* 92 (1987) 10767.
- ¹¹⁹ *Handbook of Chemistry and Physics*, Hampden Data Services Ltd., 2002, Version 0.9.
- ¹²⁰ a) T. Katayama, T. Nitta, *J. Chem. Eng. Data* 21(2) (1976) 194. b) W. Gao, R. L. Robinson, Jr., K. A. M. Gasem, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 609. c) R. Kaltofen, R. Opitz, K. Schumann, J. Ziemann, *Tabellenbuch Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980. d) E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 269. e) R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill, 1999.
- ¹²¹ E. Sada, S. Kito, Y. Ito, *J. Chem. Eng. Data.* 20(4) (1975) 373.
- ¹²² S. R. Poulson, R. R. Harrington, J. I. Drever, *Talanta* 48 (1999) 633.

- ¹²³ N. Ni, M. M. El-Sayed, T. Sanghvi, S. H. Yalkowsky, *J. Pharm. Sci* 89(12) (2000) 1620.
- ¹²⁴ A. Behr, D. Obst, C. Schulte, *Chem.-Ing.-Techn.* 76(7) (2004) 904.
- ¹²⁵ A. Behr, 5. BMBF Zwischenbericht zum ConNeCat Leuchtturmprojekt: *Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse*, Universität Dortmund, 2004.
- ¹²⁶ P. Wasserscheid, *Liquid-liquid biphasic, catalytic reactions*, Vortrag im Rahmen des *Chemical Reaction Engineering* Kurses für Fortgeschrittene, Erlangen-Nürnberg, 2004.
- ¹²⁷ <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/G/Polytetrafluorethylen.HTML>

Dipl.-Ing. Yücel Önal

17.10.2005
Waldstr. 9
63906 Erlenbach

Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Yücel Önal

Dipl.-Ing. Yücel Önal

17.10.2005
Waldstr. 9
63906 Erlenbach

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Yücel Önal

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname	Önal, Yücel
Geburtsdatum	11. März 1978
Geburtsort	Erlenbach a. Main
Familienstand	Ledig

Bildungsgang

1984 - 1988	Grundschule in Erlenbach
1988 - 1997	Hermann-Staudinger-Gymnasium in Erlenbach
Juni 1997	Allgemeine Hochschulreife
Oktober 1997 - Mai 2002	Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Dezember 2001 - Mai 2002	Diplomarbeit am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt Thema: <i>Gold-Katalysatoren: Synthese und Anwendung in der selektiven Flüssigphasenoxidation von Glucose zu Gluconsäure</i> Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus
Mai 2002	Hochschulabschluss: Dipl.-Ing.
Seit Juli 2002	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus
April 2004 - Juni 2004	Forschungsaufenthalt an der University of Kentucky im Rahmen eines DAAD-Stipendiums Thema: <i>Hydrogenation of Cinnamaldehyde in liquid phase over Al₂O₃ and C supported Ruthenium: Mass Transport and Selectivity Interactions</i> Betreuer: Prof. Dr. Mark A. Keane
Seit September 2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Verfahrensentwicklung der Degussa AG

Auszeichnungen / Ehrungen

Dr. Anton-Keller-Preis der TU Darmstadt / 2000
DECHEMA Studentenpreis / 2003
IACS Young Scientist Prize / 2004

Darmstadt, den 17.10.2005

Yücel Önal